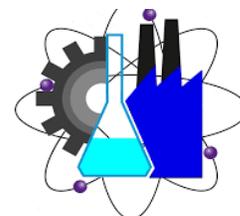




**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE MORELOS**



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

**FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA**

**COMPLEJOS DE
TRIORGANOESTAÑO (IV) CON UN
LIGANTE CARBOXILATO DERIVADO
DE LA
REACCIÓN DE BARGELLINI**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICO-INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

Rubi Flores Bryone

CUERNAVACA, MORELOS

2022

La presente tesis se realizó en el laboratorio de química de elementos representativos (309) perteneciente al Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la dirección de la Dra. Elia Marcela López Cardoso (CIQ-UAEM).

AGRADECIMIENTOS

Principalmente quiero agradecer a la Dra. Marce, por darme la oportunidad de aprender de ella, por enseñarme a realizar una investigación completa desde cero, y guiarme personalmente en tomas de decisiones. Sin su apoyo y guía este proyecto no habría sido posible, por su confianza y sororidad.

Al Dr. Cea, quien a pesar de la distancia estuvo siempre pendiente del proyecto, siendo una guía clave y de gran valor en esta investigación.

A mi querido hijo Dante, por ser mi principal motivación día a día.

A mi esposo, mi querido Walle, quien ha sido un gran pilar en mi desarrollo personal y profesional. Por alentarme a tomar nuevos retos, y siempre estar para apoyarme en cualquier cosa que necesite y más.

A mis padres, por ser un ejemplo para mi, por darme los valores que me han formado como persona, y que me han ayudado a cumplir mis metas.

Quiero agradecer también al Centro de Investigaciones Químicas quienes me permitieron llevar a cabo esta investigación. A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, por mi formación profesional y por crear un puente tan accesible a instituciones de primer nivel.

ÍNDICE

ABREVIATURAS.....	1
RESUMEN	2
INTRODUCCIÓN	3
ANTECEDENTES.....	5
Reacción de Bargellini.	5
Ligante carboxilato.....	5
Determinación estructural de complejos de Sn(IV) con ligantes carboxilatos.....	8
y espectroscopía de IR de complejos de Sn(IV) con carboxilatos	¡Error! Marcador no definido.
Estudios por RMN de ¹¹⁹Sn de complejos de Sn(IV).....	9
Comportamiento estructural de complejos de Sn(IV) con carboxilatos	9
Carboxilatos de triorganoestaño.....	10
Carboxilatos de diorganoestaño	10
Actividad biológica de carboxilatos de organoestaño	11
HIPÓTESIS	13
OBJETIVO GENERAL.....	13
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
DESARROLLO EXPERIMENTAL	15
Síntesis del ligante carboxilato	15
Síntesis de los complejos derivados de la reacción del ligante carboxilato con compuestos de Sn(IV).....	17
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	22
SÍNTESIS DEL LIGANTE ÁCIDO CARBOXÍLICO	15

Espectroscopía de IR.....	22
Resonancia magnética nuclear.....	22
Espectrometría de masas (FAB ⁺).....	24
SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 1A, 1B, 1C, 1D.	25
Espectroscopía de IR.....	26
Resonancia Magnética Nuclear	28
Espectrometría de Masas	33
Difracción de Rayos-X	33
CONCLUSIONES	38
REFERENCIAS.....	40
ESPECTROS.....	45

ABREVIATURAS.

ADN	Ácido desoxirribonucleico	h	Horas
ARN	Ácido ribonucleico	IR	Infrarrojo
A.E.	Análisis elemental	MHz	Megahertz
Å	Ángstrom	M	Metal
FAB	Bombardeo de átomos acelerados	Me	Metilo
nBu	Butilo	Mg	Microgramos
cm⁻¹	Centímetros recíprocos	mL	Mililitro
Cy	Ciclohexilo	mmol	Milimol
δ	Desplazamiento químico	m	multiplete
d	Doblete	ppm	Partes por millón
dc	Doble de cuartetos	P.M.	Peso molecular
Et	Etilo	P. F.	Punto de fusión
E. M.	Espectrometría de masas	RMN	Resonancia magnética nuclear
Ph	Fenilo	S	Singulete
°	Grados	T. A.	Temperatura Ambiente
K	Grados Kelvin		
g	Gramos		
Hz	Herz		

RESUMEN

En la presente tesis se describe la síntesis, caracterización y propiedades estructurales de un ligante de tipo carboxilato y una serie de complejos triorganometálicos de Sn(IV).

El ligante carboxilato (1) se obtuvo mediante la reacción de Bargellini, utilizando como nucleófilo el ácido ditiocarbámico de morfolina. La obtención de los complejos de organoestaño (IV) tuvo lugar a partir de la sal de sodio del ligante carboxilato con los cloruros de tri-organoestaño (IV), Me_3SnCl , Cy_3SnCl , Ph_3SnCl y Bu_3SnCl , obteniéndose así los complejos de estaño 1A(Me_3), 1B(Cy_3), 1C(Ph_3) y 1D(nBu_3). Todos los complejos obtenidos se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía de IR, espectrometría de masas (FAB^+), RMN ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn .

Los resultados obtenidos para los complejos se compararon con las características del ligante (1). Se obtuvieron las estructuras por difracción de rayos X de monocristal de **1**, **1A** y **1D**. El ligante carboxilato presenta interacciones de puente de hidrógeno O---H, S---H, los complejos de **1A** y **1D** presentan una coordinación puenteada con una geometría en el Sn de tipo bipirámide trigonal y la presencia de interacciones por puentes de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

La química de coordinación de ligantes bidentados como los ácidos carboxílicos ha sido de gran interés, ampliamente investigada con todo tipo de cationes (representativos, transicionales) y también con sistemas organometálicos [1]. Estos complejos metálicos presentan importantes estudios en campos industriales [2], de la salud, tecnológicos [3] y de ciencia básica, esto último particularmente en función de su gran diversidad estructural [4-8].

Existen estudios sobre complejos carboxilatos del tipo $R-S-CR_2COO^-$ en donde $R_2=$ H, CH_3 y el grupo R-S- son derivados de ácidos ditiocarbámicos, benzotiazol-2-tiol, bencimidazol-2-tiol y 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiol, este tipo de ligantes se ha centrado en la obtención de complejos con elementos de transición, estos complejos presentan diversas estructuras e interacciones intermoleculares [9-13], no hay estudios de este tipo de ligantes con elemento representativos pesados, por tal motivo se utilizará un ligante de ácido carboxílico derivado del ácido ditiocarbámico para obtener complejos de organoestaño (IV). La obtención de este tipo de ligantes de ácidos carboxílicos será utilizando la reacción de Bargellini [14-28].

En este proyecto de investigación se pretende un estudio sistemático de complejos conteniendo a) Un ligante de tipo ácido carboxílico derivado de morfolina ditiacarbamato, b) Triorganometálicos de Sn(IV).

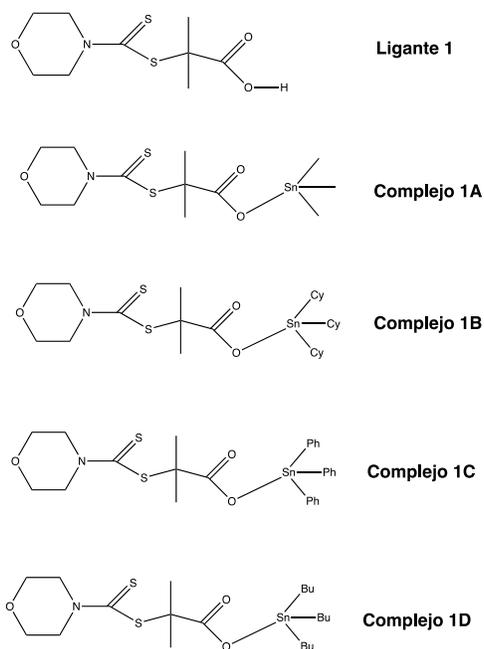


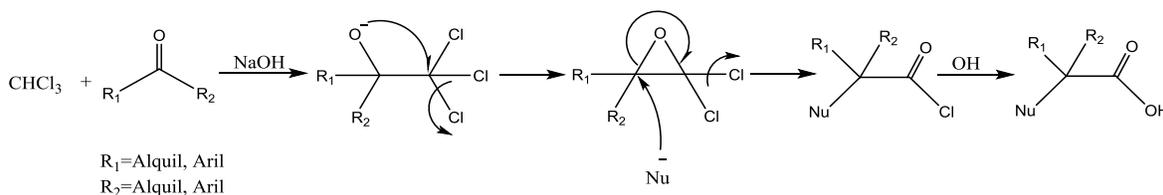
Figura 1: Ligante carboxílico y complejos de organoestaño(IV)

Se pretende sintetizar un ligante carboxilato y cuatro nuevos compuestos de Sn(IV). Los complejos obtenidos serán plenamente caracterizados por las técnicas convencionales de espectrometría de masas, IR, resonancia multinuclear magnética, análisis elemental y se intentará el crecimiento de monocristales para determinaciones por difracción de rayos-X.

ANTECEDENTES

Reacción de Bargellini

La reacción de Bargellini es una reacción de acoplamiento multicomponente que implica el tratamiento *in situ* de cloroformo con acetona y un nucleófilo heteroatómico para formar derivados del ácido 2-heterosustituido-2,2-dialquilcarboxílico (esquema 2) [29].



Esquema 2: Mecanismo de reacción de la reacción de Bargellini.

La reacción de Bargellini ha sido utilizada para la síntesis de fármacos en la industria farmacéutica, un ejemplo de ellos es la generación del clofibrato [30,31]. Los estudios iniciales en la reacción de Bargellini se limitaron a sustratos fenólicos, pero se han investigado variaciones tanto en los nucleófilos como en las cetonas en dicha reacción.

Se ha demostrado, el reemplazo del grupo fenol por otros nucleófilos como tiofenoles [32], ureas y tioureas [33], semicarbazidas y tiosemicarbazidas [34], alcoholes secundarios, benzotriazoles y guanidina [14,35,36]. Otros autores mostraron que las anilinas [37], imidazol [37], o sustratos bifuncionalizados como las diaminas y los β -amino alcoholes [38] y 2-aminobenzamida [39] también fueron valiosos reemplazos del grupo fenol.

Ligante carboxilato

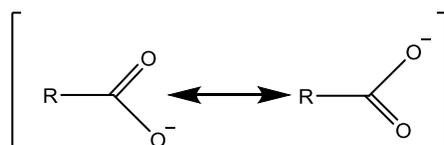
El ligante carboxilato se define como una base conjugada de un ácido carboxílico, este tipo de ligantes se puede sintetizar mediante la desprotonación de los

correspondientes ácidos carboxílicos por bases, como el hidróxido de sodio (esquema 3) [40].



Esquema 3: Síntesis general de los carboxilatos.

Los carboxilatos presentan dos formas resonantes (esquema 4), en la cual la carga negativa del grupo carboxilo se deslocaliza entre los dos átomos de oxígeno [40].



Esquema 4: Estructuras resonantes de los carboxilatos.

A continuación se presentan los diferentes modos de coordinación de los ligantes carboxilatos los cuales son de tipo: monodentada (a), bidentada de tipo isobidentada (b), anisobidentada (c), monoatómica puenteada (d), bidentada puenteada (e) (f), bimetalica (g) (h) (i) y trimetalica (j) (k) [41] (figura 3).

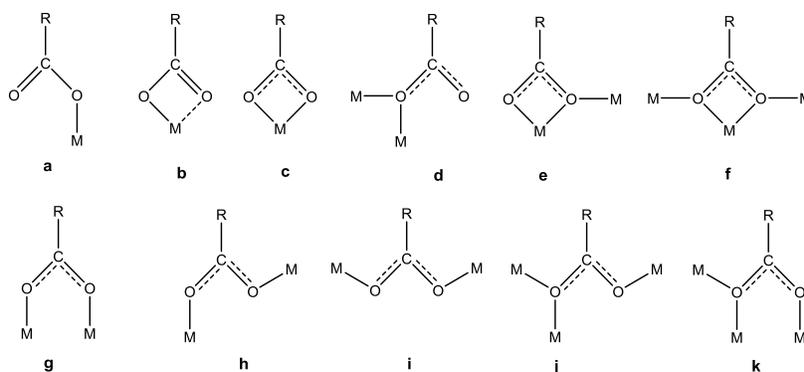


Figura 3: Modos de coordinación de los carboxilatos.

Los carboxilatos y sus derivados presentan importantes aplicaciones tales como producción de polímeros, productos farmacéuticos, disolventes, aditivos alimentarios (figura 4) [42].

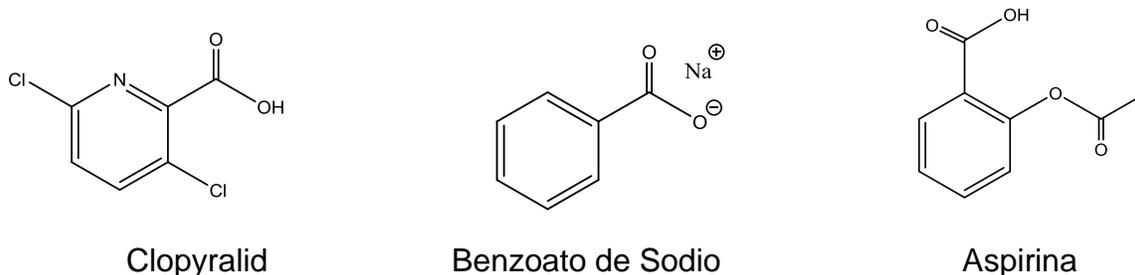


Figura 4: Compuesto derivados de carboxilatos con actividad biológica.

Se conocen pocos ejemplos de ligantes carboxilatos con la formula $RSCR_2COO^-$ coordinados a elementos metálicos. Los ácidos (feniltio) alcanóicos pertenecen a este tipo de ligantes [43-47], estos ligantes han sido estudiados, debido a que pueden generar diversos modos de coordinación y estructuras en los átomos metálicos.

En la figura 5 se presenta el complejo de $[Zn_2(ptiba)_4]_n$ donde ptiba= (ácido (feniltio) isobutírico) [43], el cual se describe mejor en términos de un polímero con unidades diméricas repetidas, ambos centros de zinc independientes en el dímero tienen coordinación tetraédrica. Los carboxilatos están coordinados de manera bimetálica biconectiva.

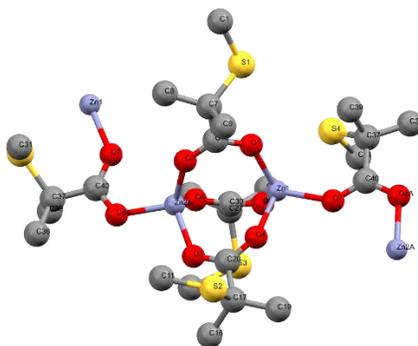


Figura 5: Estructura del complejo $[Zn_2(ptiba)_4]_n$

Otros ejemplos de estos ácidos son los ácidos (R-S) acéticos en donde R son derivados de benzotiazol, bencimidazol y 1-fenil-1H-tetrazol. Los carboxilatos derivados de estos ácidos se han utilizado para coordinarse a átomos metálicos de transición [9-13]. En la figura 6 se presenta el complejo de $\text{Cd}(\text{Hbia})_2(2,2'\text{-bipy})_2$ donde H_2bia = ácido 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-iltio) y 2,2'-bipy= 2,2'-bi-piridina [9]. Estos ligantes carboxilatos están coordinados de manera monodentada y la geometría en el Cd es de tipo octaédrica distorsionada.

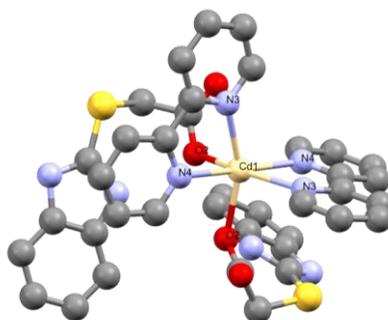


Figura 6: Estructura del complejo $\text{Cd}(\text{Hbia})_2(2,2'\text{-bipy})_2$

Determinación estructural de complejos de Sn(IV) con ligantes carboxilatos y espectroscopía de IR de complejos de Sn (IV) con cabroxilatos

La frecuencia de estiramiento de los grupos carboxilato en el infrarrojo es muy importante para determinar sus modos de coordinación, ya que se pueden reconocer interacciones entre los átomos de oxígeno del carboxilato y el estaño. La donación de densidad de carga de la parte del carboxilato (COO^-) al estaño electropositivo, implica que la longitud del enlace $\text{C}=\text{O}$ se incrementa ligeramente, por lo tanto, la frecuencia de absorción disminuye en esa parte del ligante (COO^-), indicando la coordinación del ligante al metal [48-50].

Los carboxilatos presentan dos frecuencias de vibración de tipo $\nu \text{C}=\text{O}$ y $\nu \text{C}-\text{O}$, estiramiento asimétrico entre $1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ y una banda de estiramiento simétrica más débil cerca de 1400 cm^{-1} . Los valores de $\Delta\nu$ [$\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$] se utilizan para predecir el modo de coordinación de ligante carboxilato al estaño

[51,52]. Si la diferencia $[\Delta\nu]$ entre $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ es mayor a 200 cm^{-1} , se sugiere la naturaleza covalente del enlace Sn–O [53] y por lo tanto la coordinación del carboxilato hacia el átomo de estaño será de tipo monodentada [54]. Mientras que si la diferencia $[\Delta\nu]$ entre $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ es menor a 200 cm^{-1} , se sugiere que el carboxilato está coordinado de manera bidentada o el carboxilato está puenteado con el estaño. La presencia de la vibración ν Sn–C en el rango de $520\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ [55,56] indica la coordinación del grupo carboxilato con el estaño y la presencia de una banda ancha en la región de $350\text{-}310\text{ cm}^{-1}$ es indicativa de la vibración O–Sn–O de un carboxilato puenteado [57,58].

Estudios por RMN de ^{119}Sn de complejos de Sn(IV)

El valor de desplazamiento químico de ^{119}Sn ayuda a sugerir el número de coordinación al átomo central de estaño [59]. El desplazamiento químico de ^{119}Sn hacia campos altos (frecuencia baja) indica un aumento en el número de coordinación del átomo de estaño. Si el δ aparece entre 200 a - 60 ppm el número de coordinación en el estaño será 4, si el δ aparece entre -90 a - 190 ppm el número de coordinación en el estaño será 5 y si el δ aparece entre - 210 a - 400 ppm el número de coordinación en el estaño será 6 [60]. El número de coordinación se puede ver afectado por diversos factores, entre los cuales destacan: las interacciones entre el átomo de estaño y el disolvente, las auto asociaciones entre mismas moléculas, el ángulo alrededor del centro metálico y los cambios en la temperatura [61,62].

Los cambios en el desplazamiento químico de la RMN de ^{119}Sn se pueden deber también al tipo de sustituyente presente tanto en el ligante como los organometálicos de estaño y a la presencia de sustituyentes electronegativos [61,62].

Comportamiento estructural de complejos de Sn(IV) con carboxilatos

Los carboxilatos de organoestaño (IV) son complejos ampliamente estudiados debido a su diversidad estructural y aplicaciones en diversas áreas. Estos ligantes pueden generar dímeros, polímeros lineales, macrociclos, entre otras estructuras diferentes [63]. Los carboxilatos de organoestaño (IV) se dividen en carboxilatos de triorganoestaño y diorganoestaño [63-66].

Carboxilatos de triorganoestaño

Los compuestos de la fórmula empírica $[R_3Sn(O_2CR')]$, han sido ampliamente estudiados debido en parte a la diversidad de estructuras que presentan [58-61]. En la figura 7 se presentan 4 estructuras ideales que pueden adoptar los carboxilatos de triorganoestaño. La Estructura A incorpora un átomo de Sn tetracoordinado y presenta un ligante carboxilato monodentado. Para la estructura B, un ligante carboxilato bidentado quelatado en Sn, que ahora está pentacoordinado. La estructura C presenta un polímero lineal en el cual los carboxilatos generan puentes con los oxígenos. La estructura D forma un tetrámero macrocíclico, que contiene cuatro Sn, los cuales están pentacoordinados con carboxilatos de manera puenteadas [63-66].

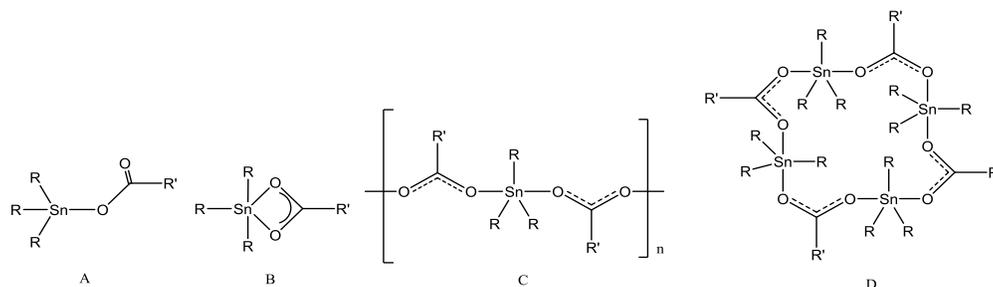


Figura 7: Geometrías de coordinación de los carboxilatos de triorganoestaño.

Carboxilatos de diorganoestaño

Los dicarboxilatos de diorganoestaño a diferencia de los triorganoestaño pueden generar una mayor cantidad de estructuras. Se ha observado en diferentes

complejos que existen principalmente cinco geometrías estructurales que presentan los dicarboxilatos de diorganoestaño (figura 8), la tipo A corresponde con la coordinación bidentada de dos de los ligantes carboxilatos, la tipo B corresponde con la coordinación de los carboxilatos de forma puenteadas, generando polímeros lineales y las estructuras C, D y F son estructuras de tipo estanoxano que consisten en un anillo central plano $(R_2Sn)_2O_2$ de cuatro miembros y dos unidades periféricas de R_2Sn en donde cada puente de oxígeno en el anillo de Sn_2O_2 está unido a tres unidades de R_2Sn [63-66].

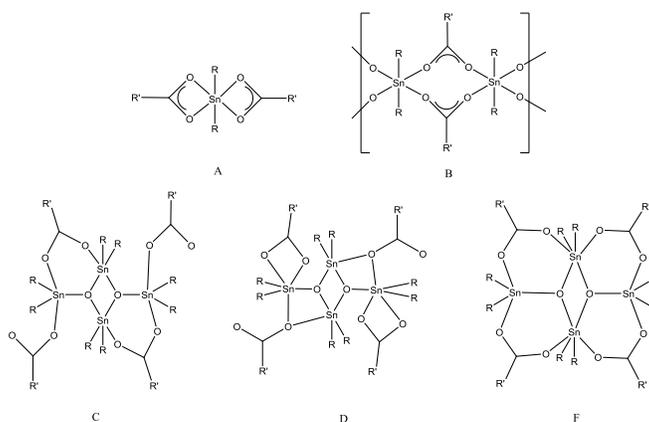


Figura 8: Geometrías de coordinación de los dicarboxilatos de diorganoestaño.

Actividad biológica de carboxilatos de organoestaño

Los organometálicos de Sn(IV) presentan actividad terapéutica en diversas células tumorales [67], también, muestran actividad antibacteriana, esquizotóxica, antipalúdica y como biocidas en la agricultura [68]. Los sistemas de organoestaño (IV) pueden formar fácilmente complejos con ligandos que poseen átomos donadores como S, N, O y P [69]. Los carboxilatos son un ejemplo de este tipo, que al coordinarse con el Sn(IV) generan complejos con mejor actividad biológica que los organometálicos de Sn(IV), ya que existen una gran cantidad de estudios en donde se hace mención de las propiedades biológicas de estos complejos como agentes antibacterianos [70,71], antifúngicos [72,73] y también como fármacos antitumorales y anticancerosos [74].

El mecanismo de acción antibacteriano y antifúngico de los complejos de Sn(IV) se desconoce, sin embargo, en general, los mecanismos de acción antimicrobiana se relacionan con la interferencia de la síntesis de la pared celular (al alterar la permeabilidad celular), la interferencia metabólica con diversas enzimas celulares, el deterioro celular debido a la desnaturalización de las proteínas y la alteración de los procesos celulares normales [75].

La interacción de los complejos de Sn con el ADN causa daño del ADN en las células cancerosas, bloquea la división celular que conduce a la muerte celular [76]. El mecanismo citotóxico de estos complejos para controlar el crecimiento tumoral no se conoce bien [77]. Pero inducen la muerte de las células tumorales de una manera dependiente de la dosis [78-80].

HIPÓTESIS

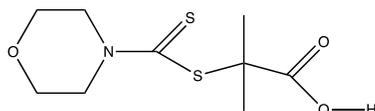
Los carboxilatos derivados de compuestos que contienen átomos donadores como son los ácidos ditiocarbámicos, pueden generar diferentes interacciones afectando el modo de coordinación del ligante y la geometría del Sn, además se pueden generar nuevas estructuras supramoleculares derivados de dichas interacciones, por tal motivo consideramos factible la obtención de un conjunto de complejos de Sn (IV) con carboxilatos derivados de un ácido ditiocarbámico, que podrán ser caracterizados totalmente.

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta tesis de investigación es la síntesis, caracterización y el estudio estructural de una nueva serie de complejos formados con un ligante carboxílico frente a diferentes entidades triorganometálicas de estaño (IV)

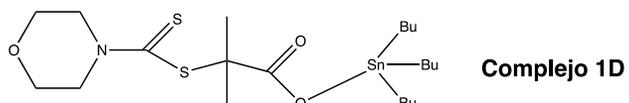
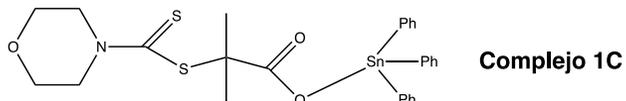
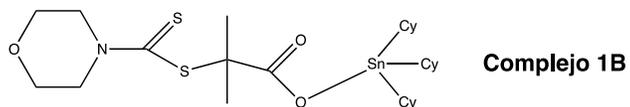
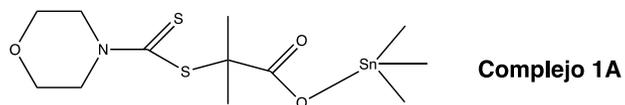
OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Síntesis y caracterización del ligante carboxílico derivado del ácido ditiocarbámico de morfolina utilizando la reacción de barguellini.



Ligante 1

2. Síntesis de los complejos con organometálicos de triorganoestaño(IV).



3.- Caracterización de los complejos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas comunes como son: IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , EM y difracción de rayos X de monocristal. Realizar el análisis espectroscópico para proponer las estructuras de los complejos obtenidos, la geometría en torno al átomo metálico, el modo de coordinación del ligante carboxilato y la posible existencia de interacciones intermoleculares.

4.- Estudio de actividad biológica de los complejos sintetizados.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados, fueron obtenidos comercialmente, de la marca Aldrich y se emplearon sin posterior purificación.

La obtención de los complejos se llevó a cabo *in situ*, a temperatura ambiente con agitación constante por 24 horas, para después llevar a cabo una purificación con diclorometano (CH_2Cl_2).

Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato MELT-TEMP 200 watts usando tubos capilares.

Los espectros de IR fueron determinados con un espectrofotómetro FT-IR NICOLET 6700 ThermoScientific dentro del rango $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, reportando las frecuencias en cm^{-1} .

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn fueron obtenidos a temperatura ambiente en cloroformo deuterado (CDCl_3) utilizando un espectrómetro Bruker Avance III HD 500 MHz a 500, 125.7251 y 186.47 MHz, respectivamente. Como referencias para los espectros de ^1H y ^{13}C se utilizó tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos fueron reportados en ppm.

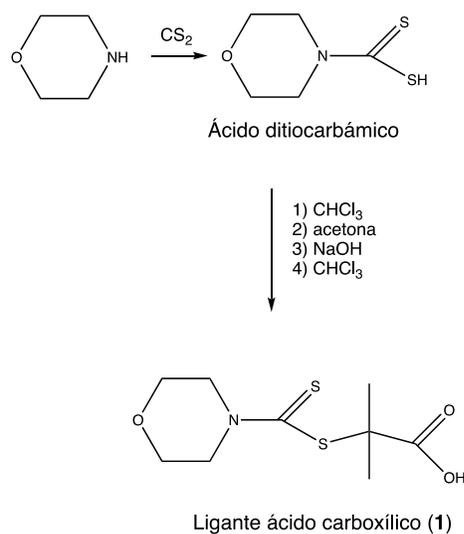
Los datos cristalográficos se obtuvieron en un equipo AGILENT TECHNOLOGIES SUPERNOVA, equipado con un detector de área CCD (EosS2) usando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$) y $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$), con monocromador de grafito, de una fuente de rayos X de microfoco, así como un enfriador Cryojet marca OXFORD INSTRUMENT.

El análisis elemental de los complejos se obtuvo en un equipo TERMO SCIENTIFIC modelo FLASH 2000.

Síntesis del ligante carboxilato

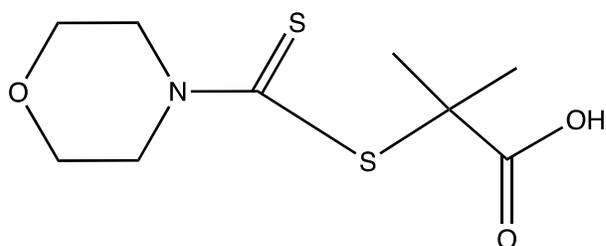
La síntesis del ligante (Esquema 1) del tipo ácido carboxílico (1) se realizó de acuerdo con la literatura [82], en donde en un matraz bola de 50 ml que contiene la morfolina (5mmol) se coloca en un baño de hielo, se le adiciona gota a gota el CS_2 (7.5mmol) y se agita por 10 minutos, al transcurrir este tiempo se adiciona la acetona (10ml), se sigue con agitación por otros 10 minutos, después lentamente se le

adiciona el NaOH (47 mmol), se agita por 30 minutos y transcurrido este tiempo el cloroformo (2ml) es adicionado muy lentamente. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 h. La solución acuosa fue separada, se deja enfriar para acidificarla con ácido clorhídrico (2M) a un PH=1 y se realiza una extracción con acetato de etilo (50ml). Esta fase de acetato de etilo se separa y se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra y se concentra al vacío para obtener el producto deseado como un residuo sólido, con un rendimiento del 85%.



Esquema 1: Síntesis del ligante ácido carboxílico.

Ligante Ácido Carboxílico



Fórmula: C₉H₁₅NO₃S₂

P.M.: 249.34 g/mol

IR (cm⁻¹): ν(OH) 3311, ν(C-H) 2963, ν(C=O)1698, ν(C-N)1230, ν(C-O) 1112, ν(C=S) 1000.

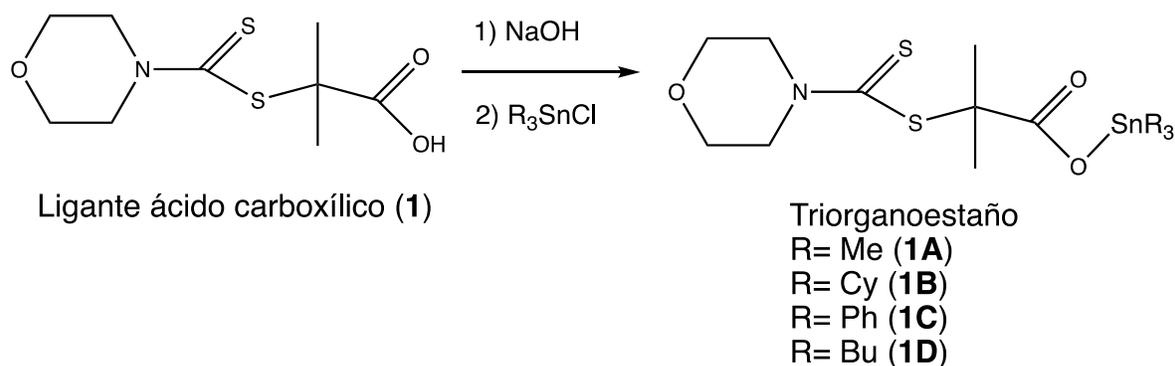
RMN¹H (ppm): δ 1.76 (C-CH₃), δ 3.75 (CH₂-N), δ 4.07 (CH₂-O), δ 4.43 (-COOH)

RMN ¹³C (ppm): δ 25.96 (C-CH₃), δ 49.9 (CH₃CCH₃), δ 54.74 (-CH₂-N), δ 66.09 (-CH₂-O), δ 176.38 (-COOH), δ 194.6 (-CSS)

E.M. FAB⁺ (m/z): 79 [C₄H₈N]⁺, 131 [C₅H₈ONS]⁺, 154 [C₇H₈ONS]⁺, 232 [C₉H₁₃ONS₂]⁺, 250 M⁺[C₉H₁₅O₂NS₂]⁺

A.E. Calculado= C, 43.35; H, 6.06; N, 5.62, experimental= C, 42.95; H, 6.02; N, 5.57.

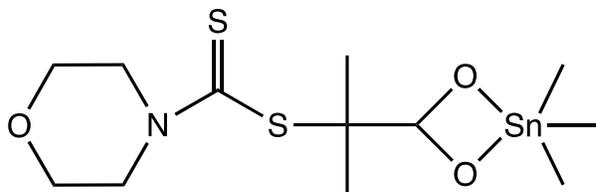
Síntesis de los complejos derivados de la reacción del ligante carboxilato con compuestos de Sn(IV)



Los compuestos se sintetizaron con (0.2g, 0.679mmol) del ligante carboxilato disuelto en etanol (0.046ml), se adiciona NaOH (0.027g, 0.679mmol) y se añadieron los correspondientes organometálicos de estaño (IV) de la siguiente manera, A (160.59mg,), B (290.8mg), C (309.63mg), y D (245mg), puesto que la relación estequiométrica ligante:triorganometalico de Sn(IV) fue de 1:1. La reacción se dejó 24 hrs a temperatura ambiente, posteriormente se realizó una filtración al vacío con embudo buchner para obtener un sólido de color blanco.

El rendimiento obtenido fue entre 78 a 85%

Complejo de triorganoestaño 1A



RENDIMIENTO: 84 %

FÓRMULA: C₁₂H₂₃NO₃S₂Sn

P.M.: 412.15 g/mol

P.F.: 123-125 °C

IR (cm⁻¹): ν(C-H) 2978, ν_{asim} (CO₂)1559, ν_{sim} (CO₂)1383, ν(C-N)1235, ν(C-O) 1109, ν(C=S) 1000, ν(Sn-C) 720, 530.

RMN ¹H (ppm): δ 0.58 (Sn-CH₃), δ 1.74 (C-CH₃), δ 3.74 (CH₂-N), δ 4.08 (CH₂-O).

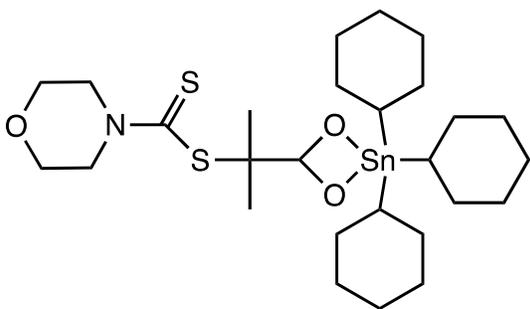
RMN ¹³C (ppm): δ 2.15 (Sn-CH₃), δ 26.71 (C-CH₃), δ 50.0 (CH₃CCH₃), δ 55.84 (-CH₂-N), δ 66.29 (-CH₂-O), δ 178.71 (-COOH), δ 195.4 (-CSS).

RMN ¹¹⁹Sn (ppm): δ 141.46

E.M. FAB⁺ (m/z): 131 PB [C₅H₈ONS]⁺, 165 [Sn(CH₃)₃]⁺, 232 [C₉H₁₄O₂NS₂]⁺, 312 [C₇H₁₂O₂S₂Sn]⁺, 412 M⁺[C₁₂H₂₃O₃NS₂Sn]⁺

A.E. Calculado= C, 34.97; H, 5.63; N, 3.4, experimental= C, 34.95; H, 5.12; N, 3.37.

Complejo de triorganoestaño 1B



RENDIMIENTO:78%

FÓRMULA: C₂₇H₄₇NO₃S₂Sn

P.M.: 616.51 g/mol

P.F.: 143-145 °C

IR (cm⁻¹): ν(C-H) 2910, ν_{asim} (CO₂)1551, ν_{sim} (CO₂)1303, ν(C-N)1255, ν(C-O) 1115, ν(C=S) 1010, ν(Sn-C) 620, 510.

RMN ¹H (ppm): δ 1.33 (-CH₂-δ-ciclohexilestaño), δ 1.66 (-CH₂-β,γ-ciclohexilestaño), δ 1.76 (C-CH₃), δ 1.96 (-CH₂-α-ciclohexilestaño), δ 3.73 (CH₂-N), δ 4.07 (CH₂O).

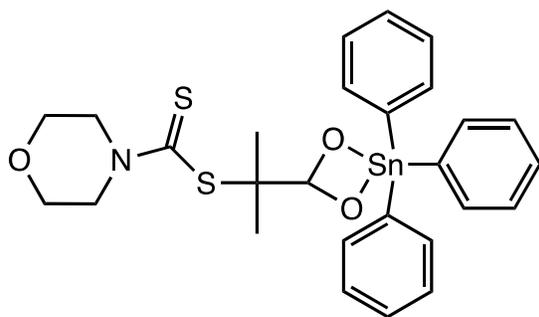
RMN ¹³C (ppm): δ 27.05 (-CH₂-δ-ciclohexilestaño), 29.01 (-CH₂-γ-ciclohexilestaño), δ 31.20 (-CH₂-β-ciclohexilestaño), δ 34.12 (-CH₂-α-ciclohexilestaño), δ 49.90 (CH₃CCH₃), δ 56.61 (-CH₂-N), δ 66.34 (-CH₂-O), δ 177.73 (-COO), δ 195.74 (-CSS).

RMN ¹¹⁹Sn (ppm): δ 20.87

E.M.FAB⁺(m/z): 131 [C₅H₈ONS]⁺, 205 PB [C₈H₁₄ONS₂]⁺, 232 [C₉H₁₄ONS₂]⁺, 282 [C₁₂H₂₂Sn]⁺, 369 [C₁₈H₃₃Sn]⁺, 448 [C₁₅H₂₅NO₃SSn], 534 M⁺-Cy [C₂₁H₃₆NO₃SSn]⁺, 616 M⁺ [C₂₇H₄₇NO₃S₂Sn]⁺

A.E. Calculado= C, 52.6; H, 7.68; N, 2.27, experimental= C, 53.05; H, 7.32; N, 2.37.

Complejo de triorganoestaño 1C



RENDIMIENTO:81%

FÓRMULA: C₂₇H₂₉NO₃S₂Sn

P.M.: 598.36 g/mol

P.F.: 163-165 °C

IR (cm⁻¹): ν (=C-H) 3052, ν (C-H) 2969, ν_{asim} (CO₂)1541, ν_{sim} (CO₂)1403, ν (C-N)1250, ν (C-O) 1109, ν (C=S) 1011, ν (Sn-C) 690, 570.

RMN ¹H (ppm): δ 1.74 (C-CH₃), δ 3.74 (CH₂-N), δ 4.08 (CH₂O), δ 7.0-7.6 (Sn-Ph₃).

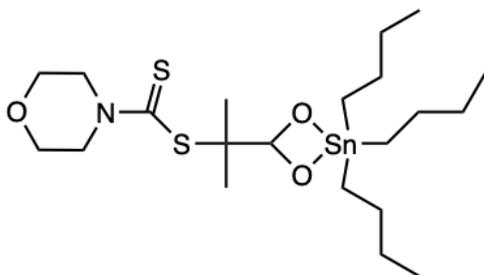
RMN ¹³C (ppm): δ 26.16 (C-CH₃), δ 50.07 (CH₃CCH₃), δ 54.97 (-CH₂-N), δ 66.26 (-CH₂-O), δ 125-140 (Sn-Ph₃), δ 174.47 (-COOH), δ 194.71 (-CSS).

RMN ¹¹⁹Sn (ppm): δ 95.02

E.M.FAB⁺(m/z): 131 PB [C₅H₈ONS]⁺, 216 [C₉H₁₄ONS₂]⁺, 351 [C₁₈H₁₅Sn]⁺, 420 [C₂₁H₁₈O₂Sn]⁺, 437 [C₂₂H₂₁O₂Sn], 522 M⁺-Ph[C₂₁H₂₄NO₃S₂Sn]⁺.

A.E. Calculado= C, 54.2; H, 4.89; N, 2.34, experimental= C, 53.95; H, 4.62; N, 2.31.

Complejo de triorganoestaño 1D



RENDIMIENTO:85%

FÓRMULA: C₂₁H₄₁NO₃S₂Sn

P.M.: 538.39 g/mol

P.F.: 143-145 °C

IR (cm⁻¹): ν (C-H) 2955, ν_{asim} (CO₂)1515, ν_{sim} (CO₂)1365, ν (C-N)1230, ν (C-O) 1115, ν (C=S) 1011, ν (Sn-C) 650, 550.

RMN ¹H (ppm): δ 0.88 (CH₃- δ -butilestaño), δ 1.25 (-CH₂- β , γ -butilestaño), δ 1.60 (-CH₂- α -butilestaño), δ 1.72 (C-CH₃), δ 3.71 (CH₂-N), δ 4.03 (CH₂O).

RMN ¹³C (ppm): δ 13.82 (-CH₂- δ -butilestaño), 16.55 (-CH₂- γ -butilestaño), δ 27.07 (-CH₂- β -butilestaño), δ 27.94 (-CH₂- α -butilestaño), δ 49.89 (CH₃CCH₃), δ 56.13 (-CH₂-N), δ 66.31 (-CH₂-O), δ 178.32 (-COOH), δ 195.61 (-CSS).

RMN ¹¹⁹Sn (ppm): δ 116.96

E.M.FAB⁺(m/z): 179 PB [C₄H₁₀Sn]⁺, 235 [C₈H₁₈Sn]⁺, 423 [C₁₇H₃₄O₂SSn]⁺, 481 M⁺-
Bu [C₁₇H₃₂NO₃S₂Sn]⁺ , 539 M⁺[C₂₁H₄₁ NO₃S₂Sn]⁺.

A.E. Calculado= C, 46.85; H, 7.68; N, 2.6, experimental= C, 45.95; H, 7.62; N, 2.51.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta tesis, se informa de la obtención y caracterización de un ligante carboxilato utilizando la reacción de Barguellinii y una serie de complejos de tri-organoestaño (IV).

Espectroscopía de IR del ligante de Ácido Carboxílico

El análisis por IR muestra las bandas más características que presenta el ligante ácido carboxílico. Alrededor de $\tilde{\nu}$ 3000 cm^{-1} se observa una banda ancha correspondiente a la vibración ν O–H, en $\tilde{\nu}$ 2963 cm^{-1} se distingue la vibración ν C–H de un carbono sp^3 de metilos y metilenos, además en $\tilde{\nu}$ 1698 cm^{-1} se observa una banda asignada a la vibración stretching ν C=O para el grupo carbonilo (COO), se observa una banda de mediana intensidad que se presenta en $\tilde{\nu}$ 1112 cm^{-1} que corresponde a la vibración ν C–O, finalmente se asigna a una banda intensa en $\tilde{\nu}$ 1000 cm^{-1} a la vibración ν C=S.

Los datos de IR obtenidos corresponden con la información presente en la literatura para este ligante.

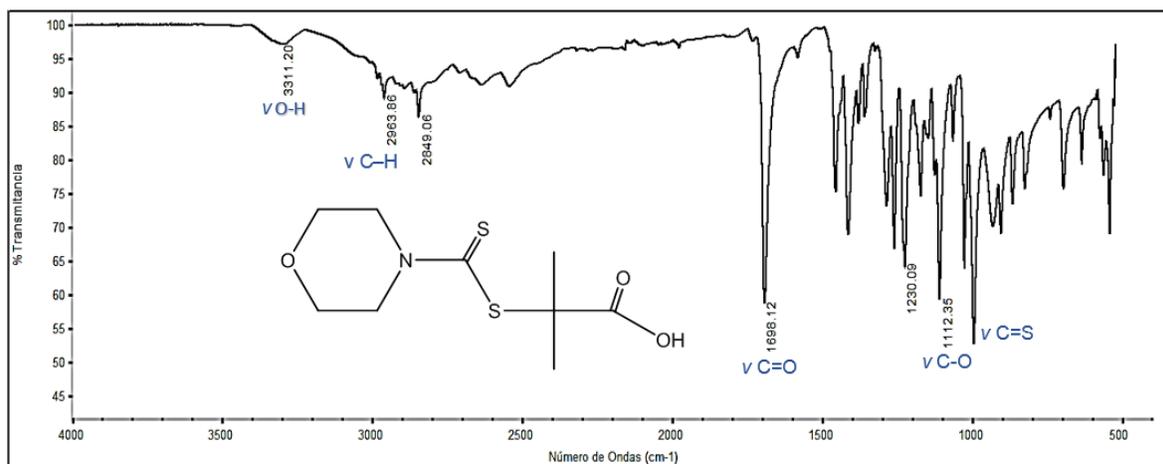


Figura 1: Espectro de IR de ligante ácido carboxílico.

Resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C del ácido-2-metil-2(morfolina-4-carboditioil)-propanóico (Ligante 1) fueron adquiridos en CDCl_3 y se muestran en las figuras 2 y 3 respectivamente. El espectro de protón muestra un singulete en δ 1.76 ppm que integra para 6H asignada a los protones de los metilos (a), en δ 3.75 ppm una señal ancha que integra para 4H que corresponde a los protones de los metilenos (b). En δ 4.07 ppm se observa una señal ancha correspondiente a los metilenos (c) y que integran para 4 protones. Finalmente, a 4.43 ppm se observa una señal ancha que integra para 1 protón que es correspondiente al protón del ácido carboxílico.

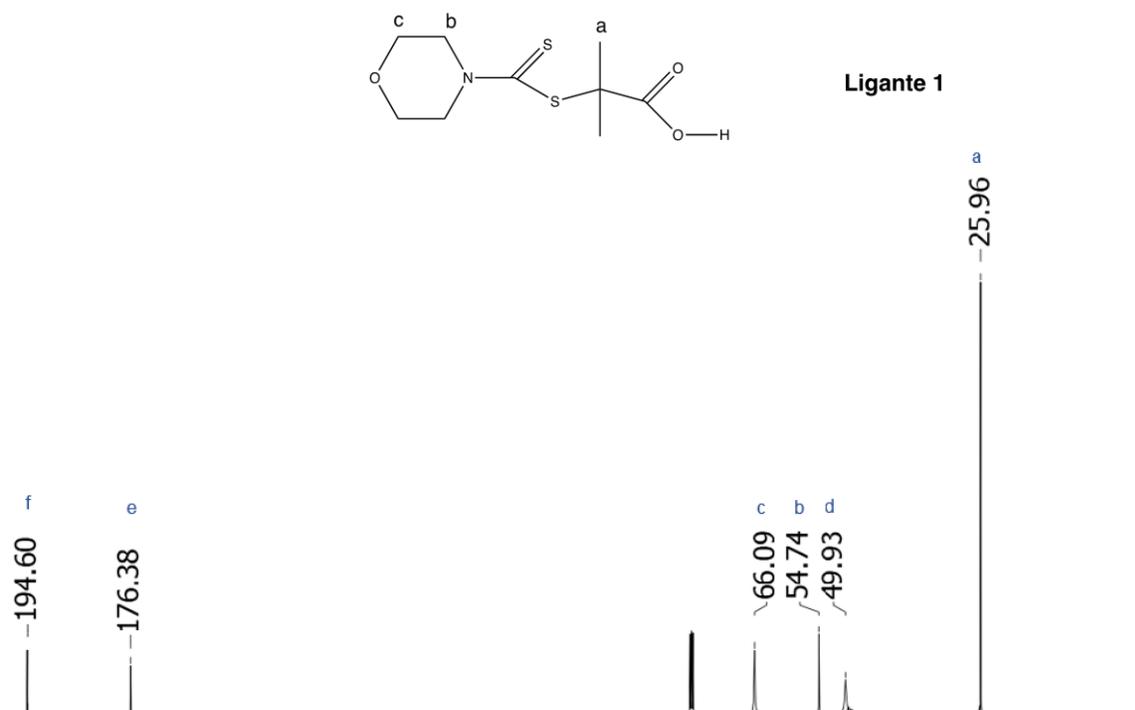


Figura 2: Espectro de RMN de ^1H de ligante.

Para el espectro de ^{13}C se asignaron las siguientes señales: una señal en δ 25.96 ppm para el carbono (a), en δ 49.93 una señal que corresponde al carbono (d), a δ 54.74 ppm se asigna la señal para el carbono (b), la señal a δ 66.01 ppm corresponde al carbono (c). En δ 194.6 ppm se observa la señal correspondiente al carbono cuaternario (f, CS_2), también en δ 176.38 ppm se observa la señal

correspondiente al carbono cuaternario (e, CO₂), la cual confirma la formación de el ligante. Los datos de RMN de ¹H y ¹³C obtenidos corresponden con la información presente en la literatura para este ligante. [82]

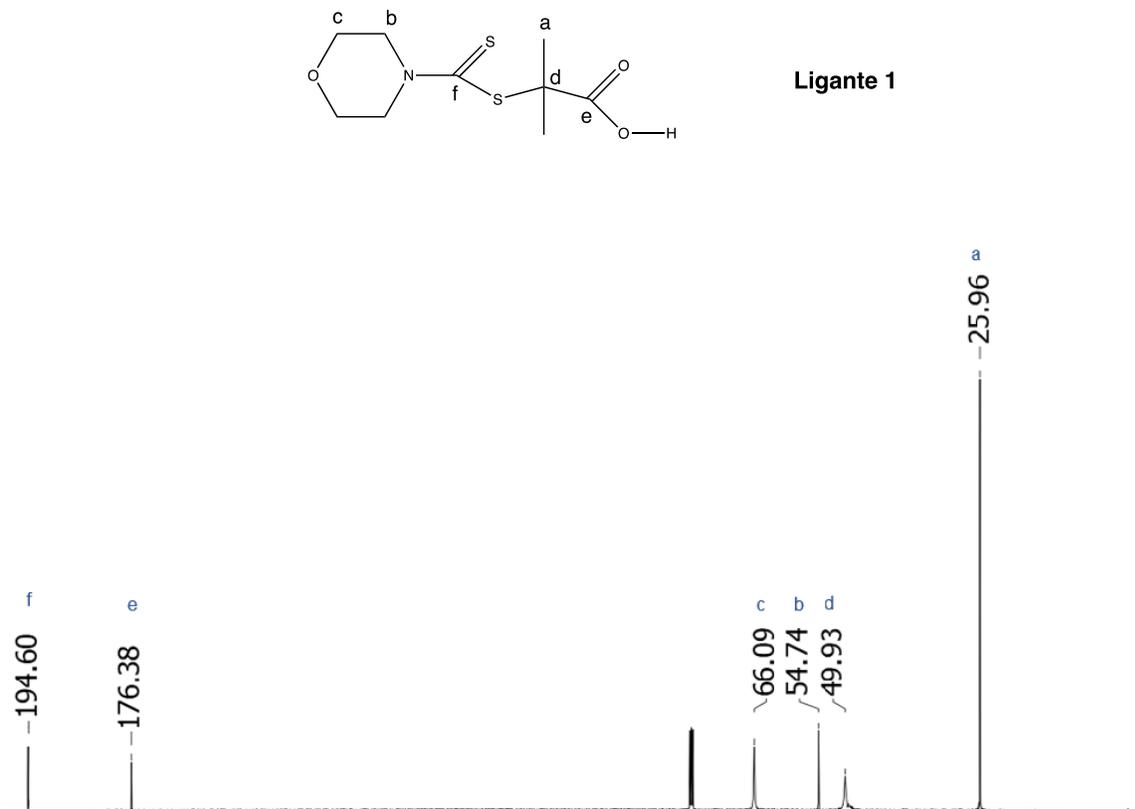


Figura 3: Espectro de RMN de ¹³C de Ligante.

Espectrometría de masas (FAB⁺)

En el espectro de masas se observa fragmentos importantes que confirman la formación del ligante carboxilato, estos fragmentos son 154 [C₇H₈ONS]⁺ pico base, 232 [C₉H₁₃ONS₂]⁺, 250 M⁺[C₉H₁₅O₂NS₂]⁺ ion molecular.

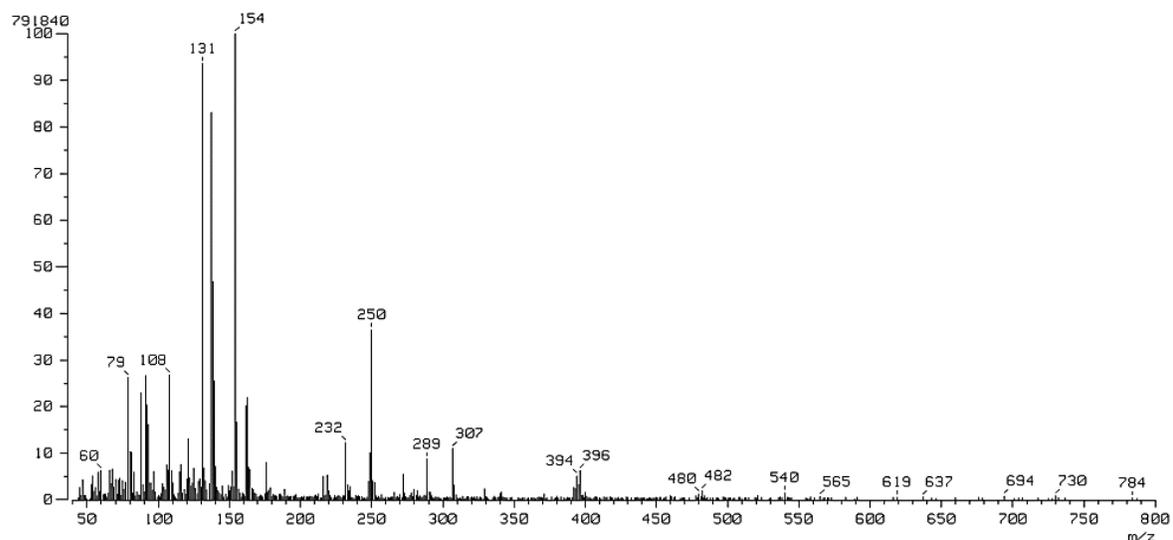
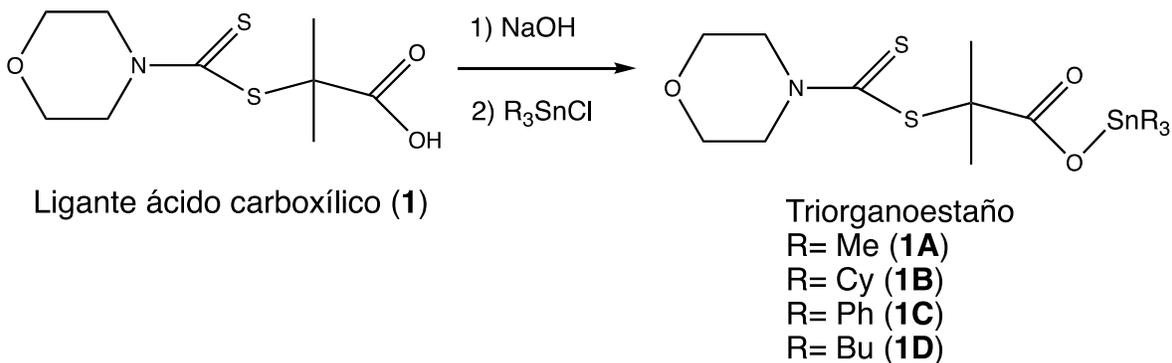


Figura 4: Espectro de masas (FAB⁺) del Ligante.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 1A, 1B, 1C, 1D.

La síntesis de los complejos se observa en el esquema 1 y se describe a continuación. A una solución del ligante ácido-2-metil-2(morfolina-4-carboditioil)-propanoico en etanol se le adicionó un equivalente de NaOH se deja en agitación y posteriormente se adiciona el cloruro de triorganoestaño, se deja reaccionar por 24hr y posteriormente se evapora el disolvente a presión reducida, el residuo se disuelve en diclorometano y se filtra. Finalmente se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo de esta manera los complejos (1A, 1B, 1C y 1D).



Esquema 1. Síntesis general de los complejos de triorganoestaño(IV) con el ligante ácido carboxílico.

Espectroscopía de IR

Las bandas principales en los espectros de infrarrojo de los compuestos de triorganoestaño (IV) se observan en la tabla 1. Todos los espectros muestran una banda característica de vibraciones de alargamiento de $\nu\text{C-H}$ en el rango de $\tilde{\nu}$ 2910 a 2978 cm^{-1} . Otra banda aparece alrededor de 3052 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\tilde{\nu}$ C-H de aromáticos, la cual corresponde la complejo 1C. También se observa una banda fuerte en la región $\tilde{\nu}$ 1230-1255 cm^{-1} correspondiente a la banda ν C \equiv N indicativa del carácter de enlace sencillo del fragmento S_2CN . Las vibraciones ν C=S se observan en un rango de $\tilde{\nu}$ 1000 a 1011 cm^{-1} . Las vibraciones ν CO₂ se han reportado que pueden sugerir el modo de coordinación de los ligantes carboxilatos [51, 52], en donde se utiliza la diferencia que hay entre las vibraciones asimétricas y simétricas (Tabla 2). Si esta diferencia es menor a 250 cm^{-1} se sugiere que el modo de coordinación del ligante es bidentado o bidentado puenteado, si la diferencia es mayor a 250 cm^{-1} el modo de coordinación se sugiere monodentado, al respecto todos los complejos muestran diferencia ($\Delta(\text{CO}_2)(\nu_{\text{Asim}}-\nu_{\text{Sim}})$) menor a 250 cm^{-1} , por lo tanto se puede proponer que el modo de coordinación de los complejos en estudio es bidentado o bidentado puenteado. En la figura 5 se muestra el espectro del complejo **1A**.

Tabla 1: Frecuencias (cm^{-1}) de IR de los complejos

Complejo	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{Sn-C})$
1A	2978	1559	1383	1235	1109	1000	720, 530

1B	2910	1551	1303	1255	1115	1010	620, 510
1C	3052 2969	1541	1403	1250	1109	1011	690, 570
1D	2955	1515	1365	1230	1115	1011	650, 550

Tabla 2: Frecuencias (cm⁻¹) de IR de los complejos

Complejo	V _{sim} (CO ₂)	v _{sim} (CO ₂)	Δ(CO ₂)(V _{Asim} -V _{Sim})
1A	1559	1383	176
1B	1551	1303	248
1C	1541	1403	138
1D	1515	1365	150

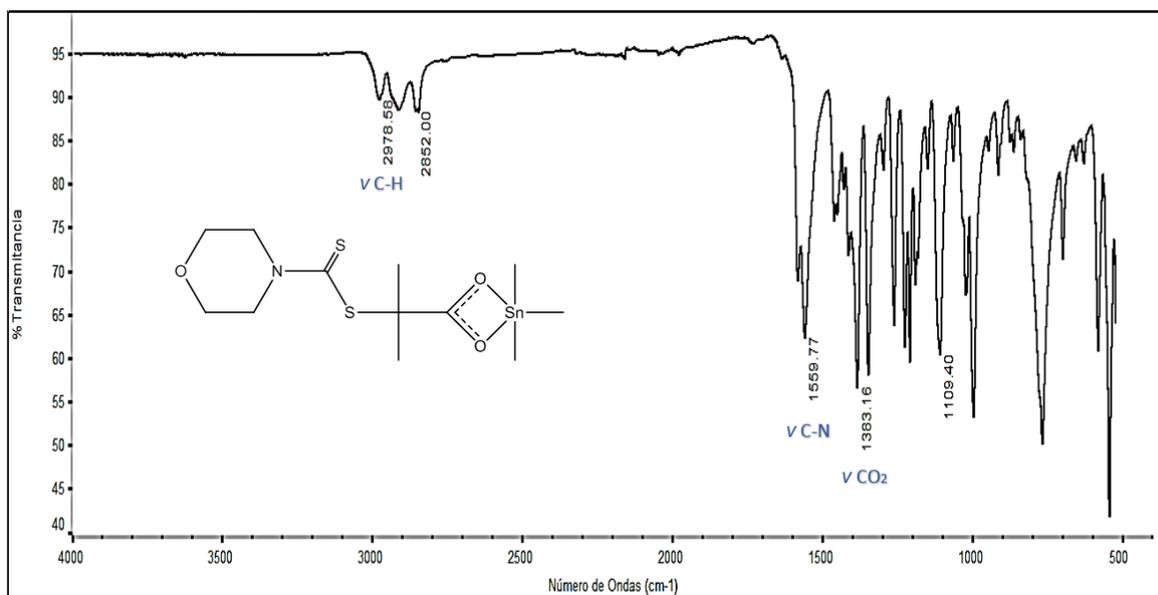
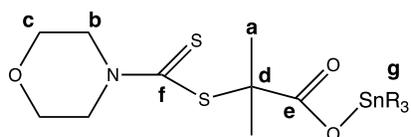


Figura 5: Espectro de IR de 1A.

Resonancia Magnética Nuclear

La tabla 3 muestra los desplazamientos químicos RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos sintetizados. Los espectros de RMN de ^1H fueron adquiridos en CDCl_3 . En la figura 6 se observa el espectro de ^1H del complejo **1B**, el cual muestra múltiples señales en el rango δ 1.33 a 1.96 ppm correspondientes a los protones de los metilos y metilenos (**g**) de los anillos ciclohexil presentes en el átomo de estaño, se observa también un singulete en 1.76 ppm correspondiente a los metilos (**a**). Una señal múltiple a δ 3.73 ppm que corresponde a los protones de los metilenos (**d**). Se observa una señal simple ancha alrededor de δ 4.07 ppm que se asigna a los protones de los metilenos (**c**).



Triorganoestaño
 R= Me (**1A**)
 R= Cy (**1B**)
 R= Ph (**1C**)
 R= Bu (**1D**)

Tabla 3: Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos 1A, 1B, 1C, 1D.

Complejo	Nucleo	a	b	c	d	e	f	g
1A	^1H	1.74 (m, 6H)	3.74 (m, 4H)	4.08 (m, 4H)	-----	-----	----	0.58 (s, 9H)
	^{13}C	26.71	55.84	62.29	50.0	178.71	195.4	2.15
1B	^1H	1.76 (m, 6H)	3.73 (m, 4H)	4.07 (m, 4H)	-----	-----	-----	1.33-1.97 (m, 33H)

	¹³ C	27.05	56.61	66.34	49.90	177.73	195.74	27.85- 34.12
1C	¹ H	1.74 (m, 6H)	3.74 (m, 4H)	4.08 (m, 4H)	-----	-----	-----	7.0-7.6 (m, 15 H)
	¹³ C	26.16	54.97	66.26	50.07	174.47	194.71	125-140
1D	¹ H	1.72	3.71	4.03	-----	-----	-----	0.88-1.60 (m, 27 H)
	¹³ C	26.78	56.13	66.31	49.89	178.32	195.61	13.82- 27.94

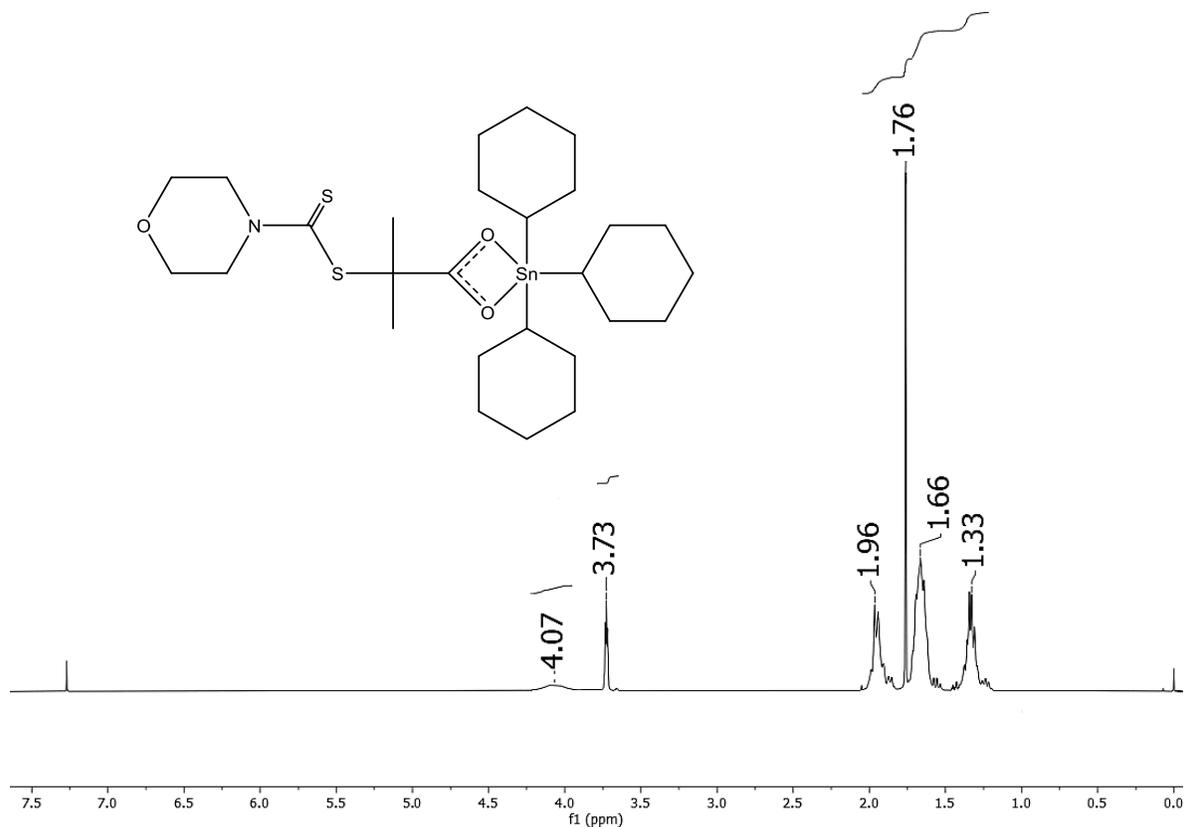


Figura 6: Espectro de RMN de ^1H de **1B**.

Los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos fueron adquiridos en CDCl_3 y muestran un patrón similar en los desplazamientos químicos de ligante ditocarboxilato libre. Se discute como ejemplo el espectro de RMN de ^{13}C del complejo **1C** (figura 7). Se observa una señal en δ 26.16 ppm la cual corresponde a los carbonos de los metilos (**a**) al carbono cuaternario (**d**), el cual que se encuentra en δ 50.04 ppm. Una señal en δ 54.97 se asigna al carbono (**b**), en δ 66.26 ppm se asigna para el carbono (**c**), en el δ de 125-140 ppm se observan los carbonos de aromático que están enlazados al estaño, mientras que la señal del carbono cuaternario (**e**) perteneciente al carbono (CO_2) el cual se observa en el δ 174.47 ppm y en campo mas bajo se observa el carbono cuaternario (**f**) perteneciente al carbono (CS_2), el cual se observa en el δ 194.71 ppm . El desplazamiento del carbono del CO_2 (**e**) se compara con complejos de carboxilatos de trifenil estaño, por ejemplo, $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{benceno dicarboxilato}\}][63]$ se observa δ 173.62 ppm, $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{fenoxiacetato}\}][64-66]$.

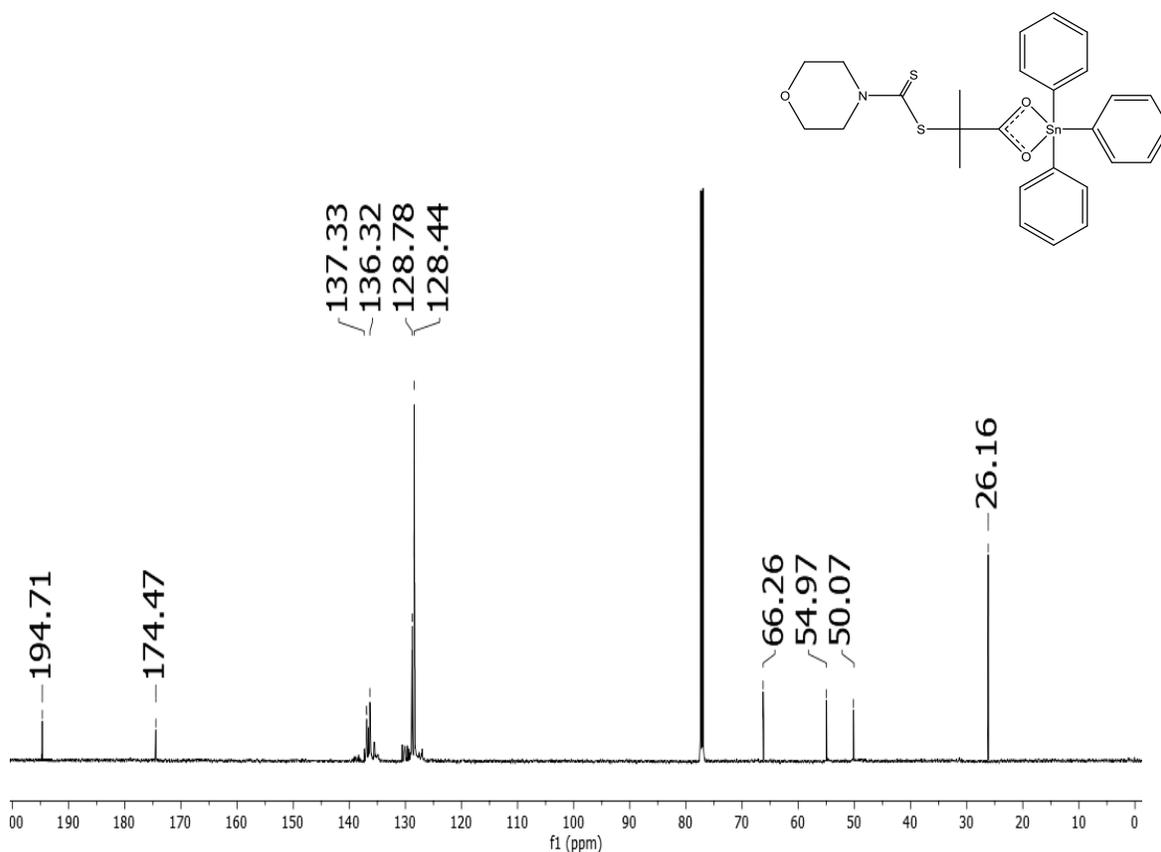


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C de **1C**.

La tabla 3 presenta los desplazamientos químicos de RMN de ^{119}Sn de los complejos. Los espectros de RMN de ^{119}Sn fueron adquiridos en CDCl_3 . Se presenta el espectro de ^{119}Sn de complejo **1D** (figura 8) en el cual se observa una señal en 116.96 ppm. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^{119}Sn se ven afectados por una serie de factores como el número de coordinación del átomo de Sn, la electronegatividad de los ligantes, el ángulo alrededor del centro metálico, entre otros. En general se ha observado que conforme aumenta el número de coordinación la señal en el espectro de RMN de ^{119}Sn se mueve gradualmente a frecuencias más bajas (campo alto). En la literatura[60] han informado algunos carboxilatos de organoestaño, donde el estaño coordinado de 4, 5 y 6 tiene valores de δ (^{119}Sn) que van de +200 a -60 ppm, de -90 a -190 ppm y de -200 a -400 ppm, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos y la literatura se puede sugerir el modo de coordinación del átomo de estaño a partir del desplazamiento químico de ^{119}Sn , los complejos **1A**, **1B** y **1D** son complejos tetracoordinados debido a su desplazamiento químico a campo bajo, mientras que

los complejo **1C** es un complejo pentacoordinado debido a que su desplazamiento químico de ^{119}Sn aparecen a campo más alto, es importante hacer notar que estos estudios de resonancia son en solución.

Tabla 3: Desplazamientos químicos (ppm) de los complejos por RMN de ^{119}Sn

Complejo	δ
1A	141.46
1B	20.87
1C	-95.02
1D	116.96

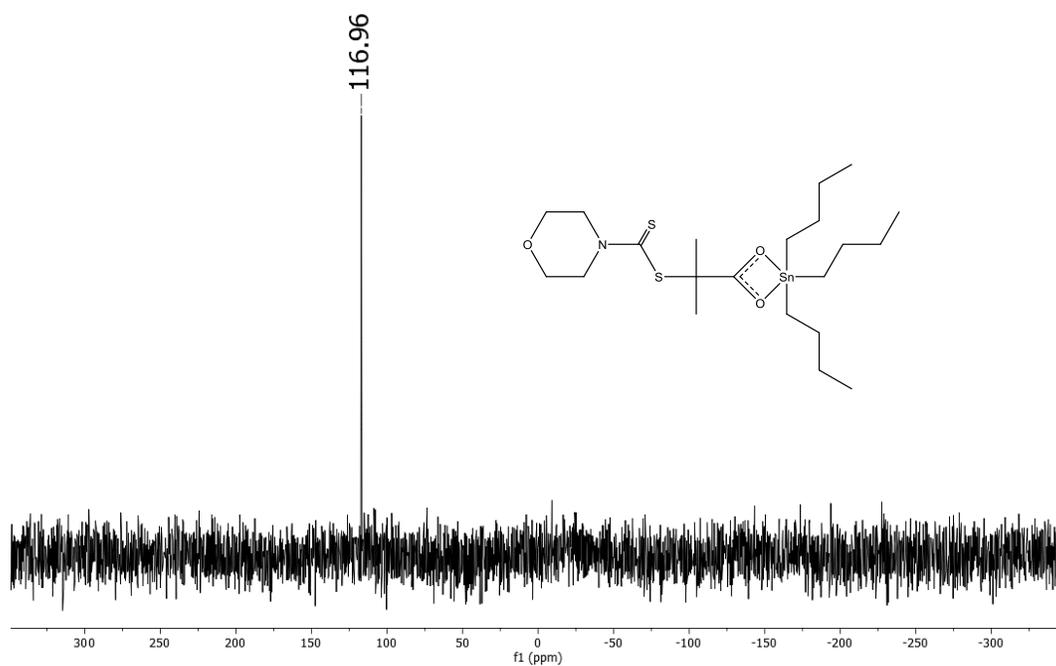


Figura 8: Espectro de RMN de ^{119}Sn de **1D**

Espectrometría de Masas

Los espectros de masas fueron adquiridos por la técnica FAB⁺, en todos los complejos se observa el ión molecular [M]⁺ con una abundancia < 10 %. También se observan en todos los complejos el fragmento característico de este tipo de complejos de triorganoestaño, el cual es el M⁺-R con una abundancia importante. El pico base de los complejos 1B y 1D, son 205 m/z [SnCy]⁺ y 179 m/z [SnBu]⁺ respectivamente y para los complejos 1A y 1C el pico base corresponde a un fragmento en 131 m/z [C₅H₈ONS]⁺, el cual es parte del ligante ditiocarbámico. Se muestra en la figura 20 el espectro del complejo **1B**.

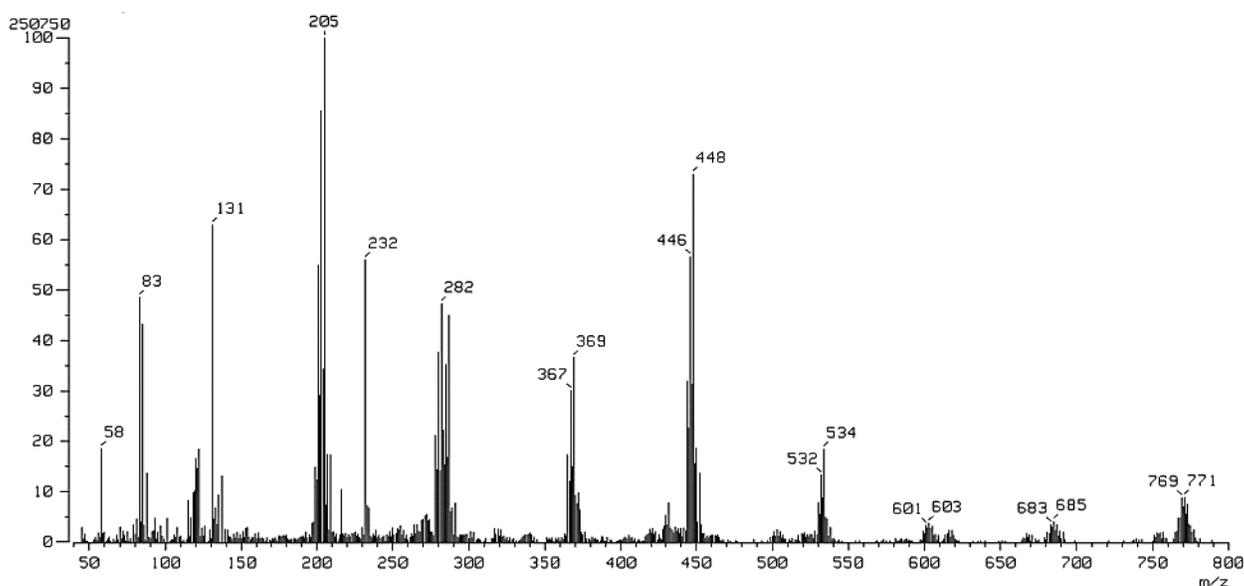


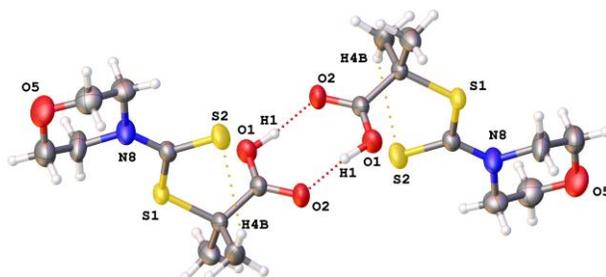
Figura 9: Espectro de masas por FAB⁺ de **1B**.

Difracción de Rayos-X

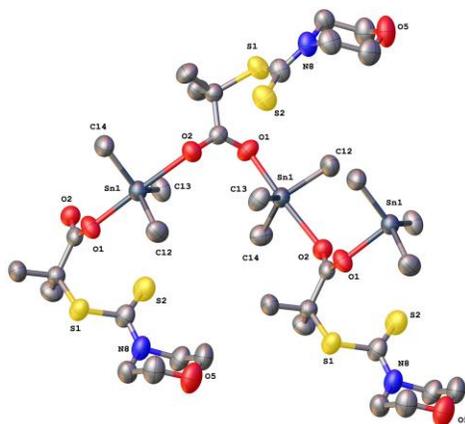
Se realizó el estudio por difracción de rayos X de monocristal del ligante carboxilato **1** y de los complejos **1A** y **1D**. Los cristales se obtuvieron por evaporación lenta de

diclorometano. Los datos de los cristales, los datos de colección y los parámetros de refinamiento se presentan en la tabla 4.

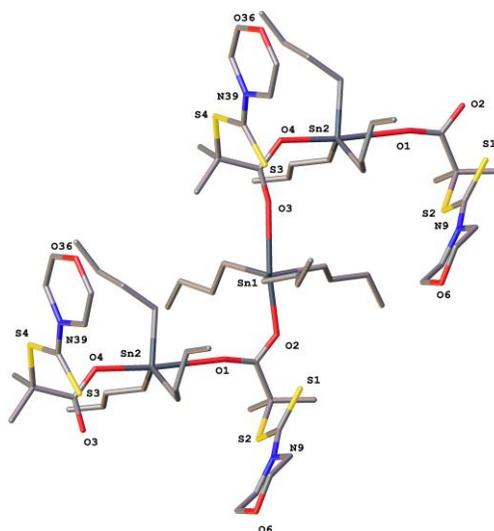
Las figuras 10 muestran las estructuras moleculares de los compuestos **1**, **1A** y **1D**, respectivamente, en la figuras 11 se representa La geometría alrededor del átomo de estaño, es considerada una bipirámide trigonal distorsionada.



Ligante carboxilato



Complejo 1A



Complejo 1D

Figura 10. Rayos X del ligante 1, y de los complejos 1A y 1D.

Tabla 4. Datos cristalográficos de los compuestos 1, 1A y 1D

Compuesto	1	1A	1D
Formula empírica	C ₉ H ₁₅ NO ₃ S ₂	C ₁₂ H ₂₃ NO ₃ S ₂ Sn	C ₂₁ H ₄₁ NO ₃ S ₂ Sn
Peso molecular (g/mol)	249.34	412.14	538.36
Sistema cristalino	Ortorómbico	Ortorrómbico	Triclinico
Grupo espacial	Pbca	P21/n	P-1
Temp. K	298 K	298 K	298 K
wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
a (Å)	9.8084(5)	12.2853(16)	10.511(3)
b (Å)	11.1768(7)	9.7500(14)	13.332(4)
c (Å)	21.6334(13)	15.2660(2)	21.247 (6)
alfa (°)	90	90	80.786 (9)
beta (°)	90	110.981(4)	76.261 (9)
gamma (°)	90	90	70.523 (9)
Volumen (Å ³)	2371.6 (2)	1707.3 (4)	2716.1 (14)

Z	8	4	4
Densidad ρ (g·cm ³)	1.397	1.603	1.317
R (reflections)	0.0383(2656)	0.0354(3242)	0.0741(6578)
wR2(reflections)	0.1051(3464)	0.0769 (4771)	0.2587(14618)

En la estructura de rayos X del ligante carboxilato se observan interacciones de puentes de hidrógeno, tanto intramoleculares como S-----H e intermoleculares O-----H como se observa en la figura 10. La interacción intramolecular es entre el S del ligante carbámico con el H del metilo, esta distancia es de 2.47 Å, la cual es mayor a los radios covalentes pero menor a los radios de van der Waals. La interacción intermolecular tipo puente de hidrógeno entre el átomo de oxígeno del carboxilato y el hidrógeno de grupo OH de otro ligante carboxilato, en donde la distancia es de 1.69 Å, la cual es mayor a los radios covalentes pero menor a los radios de van der Waals.

En relación de la esfera de coordinación del átomo de estaño tanto en el complejo 1A y 1D puede describirse como un sistema AB₅ con geometría de tipo bipirámide trigonal distorsionada (figura 11), donde el átomo de estaño se encuentra en medio de la bipirámide, el átomo de estaño en la estructura en los complejos se encuentra unido a tres grupos R [1A (Me), 1D (n-butilo)] en posiciones ecuatoriales con distancias Sn-C casi idénticas [Sn(1)-C(12, 13, 14) \approx 2.133] con ángulos entre sí bastante cercanos a 120°. Las posiciones axiales están ocupadas por átomos de oxígeno derivados de dos ligantes carboxilato con un ángulo O(1)-Sn-O(2) casi lineal [174.42°]. Los átomos de oxígeno de el ligante carboxilato también esta unido de un modo anisobidentado al átomo de Sn con Sn(1)-O(1) más corto [2.216 Å] que Sn(1)-O(2) [3.361 Å]. Es interesante observar que las distancias C-O, es decir, O(1)-C y O(2)-C, son intermedias entre un enlace simple y un enlace doble y, por lo tanto, representan un sistema deslocalizado. La estructura de los complejos **1A** y **1D** está

compuesta de cadenas infinitas que corren paralelas, como se indica en la figura 10.

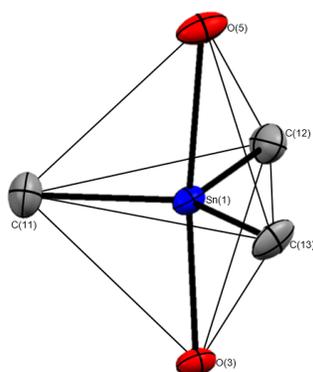


Figura 11: Geometría de coordinación en el átomo de estaño de **1A** y **1D**.

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis del ligante carboxilato [ácido-2-metil-2(morfolina-4-carboditioil)-propanoico] en base a la literatura, se caracterizó por las técnicas espectroscópicas de IR y RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro IR se puede ver las bandas $\nu \text{C}=\text{N}$ $\nu \text{C}-\text{S}$ las cuales confirman la formación del ligante ditiocarbamato y por RMN de ^{13}C se observó la señal de carbono cuaternario del ditiocarbamato.

Se sintetizaron 4 nuevos complejos de organoestaño (IV) a partir del ligante carboxilato con triorganoestaño(IV), los cuales fueron caracterizados por medio de análisis elemental, espectroscopía de IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , espectrometría de masas FAB y difracción de rayos X de monocristal de dos complejos.

Los espectros de IR de los complejos mostraron la presencia de la banda $\nu \text{C}=\text{N}$, correspondiente a la banda de la tioureida, también mostraron una sola banda correspondiente a la $\nu \text{C}=\text{S}$ y se sugiere que el modo de coordinación de los complejos de triorganoestaño es bidentado o bidentado puenteado ya que la diferencia ($\Delta(\text{CO}_2)(\nu_{\text{Asim}}-\nu_{\text{Sim}})$) es menor a 250 cm^{-1} .

Mediante RMN de ^1H y ^{13}C se realizó la caracterización estructural de los complejos observando los protones y carbonos correspondientes a cada estructura y confirmando la obtención de los mismos.

El desplazamiento químico de ^{119}Sn en los complejos mostró que para los complejos 1A, 1B y 1D se sugiere una coordinación tetracoordinada en el estaño en solución, mientras que para el complejo 1C se sugiere una coordinación pentacoordinada en el estaño en solución.

Los espectros de masas sugirieron la formación de los complejos debido a la presencia de algunos fragmentos principales como el ion molecular y el fragmento de la pérdida de un grupo R. Se determinó además la distribución isotópica de los fragmentos analizados y fueron comparados con los calculados.

Se realizó el estudio de difracción de rayos X de monocristal para el ligante **1**, el cual muestra interacciones intra e intermoleculares del tipo puente de hidrógeno y en

los complejos **1A** y **1D**, se observó que el modo de coordinación del ligante carboxilato forma cadenas poliméricas con los triorganometálicos y también se observa que se coordina de una manera anisobidentado, con una coordinación pentacoordinada y una geometría de tipo bipirámide trigonal distorsionada en el estaño.

REFERENCIAS.

- [1] C. M. Che, S. W. Lai. *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1296.
- [2] D. L. Philips, C. M. Che, M. C. Tse. *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1476.
- [3] K. Saito, T. Arai, N. Takahashi, T. Tsukuda, T. Tsubomura. *Dalton Trans.* (2006) 4444.
- [4] M. Afzaal, D. J. Crouch, P. O. Brien, D. J. Williams. *J. Mater Chem.* 14 (2004) 233.
- [5] R. C. Mehrotra, G. Srivastava, B.P.S. Chauhan. *Coord. Chem. Rev.* 55 (1984) 207.
- [6] E. R. T. Tiekink. *Main Group Metal Chem.* 15 (1992) 161.
- [7] V. K. Jain. *Coord. Chem. Rev.* 809 (1994) 135.
- [8] C. Silvestru, J. E. Drake. *Coord. Chem. Reviews.* 223 (2001) 117.
- [9] L. Cheng, Yan-Y. Sun, J.-Q. Wang, Y.-W. Zhang, *Acta Cryst.* E65 (2009) m1356.
- [10] H.-D. Bian, F.-P. Huang, Q. Yu, Hong Liang, *Acta Cryst.* E63 (2007) m2821.
- [11] J.-L. Yin, Y.-L. Feng, *Acta Cryst.* E64 (2008) m1609.
- [12] F.-P. Huang, Q. Yu, H.-D. Bian, S.-P. Yan, H. Liang, *Polyhedron* 27 (2008) 3160.
- [13] X.-Y. Zheng, C.-H. Zhan, S.-G. Zhang, Y.-L. Feng, *J Chem Crystallogr.* 41 (2011) 587.
- [14] G. Bargellini. *Gazz. Chim. Ital.* 36 (1906) 329.
- [15] T.S. Snowden, *Arkivoc.* 2 (2012) 24-40.
- [16] D. D. Román, F. Russ, G. Jiasheng *Synthesis* 12 (2004) 1959
- [17] T. Eicher, S. Hauptmann. *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Synthesis, and Applications* 2nd ed., John Wiley & Sons, USA, (2003) 166.
- [18] E. Palaska, G. Sahin, P. Kelicen, N. T. Durlu, G. Altinok. *Farmaco.* 57 (2002) 101.
- [19] L. Labanauskas, V. Kalcas, E. Udrenaite, P. Gaidelis, A. Brukstus, V. Dauksas. *Pharmazie.*, 56 (2001) 617.
- [20] A. Foroumadi, M. Mirzaei, A. Shafiee. *Pharmazie.*, 56 (2001) 610.
- [21] H. L. Chang, H. In Cho, K. Lee. *J. Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (2001) 1153.

- [22] A. Y. Shawa, C. Chang, M. Hsu, P. Lu, C. Yang, H. Chen, C. Lo, C. Shiau, M. Chern. *Eur. J. Med. Chem.*, 45 (2010) 2860.
- [23] R. Paramashivappa, P. P. Kumar, P. S. Rao, A. S. Rao. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 657.
- [24] S. Refaey, F. Taha, A. A. El-Malak, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 175
- [25] A. Figge, H. J. Altenbach, D. J. Brauer, P. Tielmann. *Tetrahedron Asymmetr.* 13 (2002) 137.
- [26] E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.* 61 (1985) 115.
- [27] M.K. Bharty, R.K. Dani, S.K. Kushawaha, N.K. Singh, R.N. Kharwar, R.J. Butcher. *Polyhedron*, 88 (2015) 208.
- [28] K. C. Molloy, T. G. Purcell D. Cunnongham, P. McCardle, Higgins. *Appl. Organomet. Chem.* 1 (1987) 119.
- [29] G. Link, German Patent 80, 986 (July 14, 1894) *de: Chem. Zentr.* 1895, 66(II), 70.
- [30] M. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1956) 776. (b) W. Jones, J. Thorp, W. Waring, U.S. Patent, US3262850, (1966).
- [31] (a) A. Mieville, U.S. Patent, US4058552, (1977) (b) J. Gignier, J. Bourrelly, *Eur. Patent*, EP0002151A1, (1978) (c) R. Sornay, J. Gurrieri, C. Tourne, F. J. Renson, B. Majoie, E. Wulfert, *Arzneim. -Forsch.* 26 (1976) 885.
- [32] G. Carminati, P. Galimberti, M. Melandri. *Boll. Chim. Farm.* 102 (1963) 522.
- [33] (a) A. Buttini, P. Galimberti, V. Gerosa. *Boll. Chim. Farm.* 102 (1963) 91. (b) A. Buttini, P. Galimberti, V. Gerosa. *Boll. Chim. Farm.* 102 (1963) 156.
- [34] A. Buttini, M. Melandri, P. Galimberti. *Ann. Chim.* 54 (1964) 1112.
- [35] P. Galimberti, V. Gerosa, M. Melandri. *Farmaco.* 14 (1959) 584.
- [36] M. Melandri, A. Buttini, G. Gallo, C. R. Pasqualucci, *Ann. Chim.* 56 (1966) 1259.
- [37] (a) G. Banti. *Gazz. Chim. Ital.* 59 (1929) 819. (b) J. T. Lai. *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3671. (c) K. J. Butcher, J. Hurst. *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 2497.
- [38] J. T. Lai. *J. Org. Chem.* 45 (1980) 754.
- [39] M. Mahdavi, M. Asadi, M. Saeedi, Z. Rezaei, H. Moghbel, A. Foroumadi, A. Shafiee. *Synlett*, 23 (2012) 2521.

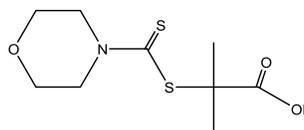
- [40] F. A. Carey. *Organic Chemistry*, 6nd ed., McGraw-Hill Companies, USA, (2006) 811.
- [41] N. R. de Campos, M. A. Ribeiro, W. X. Oliveira, D. O. Reis, H. O. Stumpf, A. C. Doriguetto, F. C. Machado, C. B. Pinheiro, F. Lloret, M. Julv, J. Cano, M. V. Marinho. *Dalton Trans.* 45 (2016) 172.
- [42] F. J. Hernandez, T. Moragas, J. Cornella, R. Martin. *Nature* 545 (2017) 84.
- [43] W.H. Chan, T.C. Mak, W. H. Yip, C. H. Kennard, G. Smith, E. J. Oreilly, *Australian Journal of Chemistr.* 40 (1987) 981.
- [44] S. Gao, L-H. Huo, H. Shu, S. W. Ngc, *Acta Cryst.* E61 (2005) m389.
- [45] G. Smith, E. J. O'Reilly, C. H. Kennard, T. C. Mak, W.-H. Yip, W. -H. Chan, *Aust. J. Chem.* 41 (1988) 1769.
- [46] H. Su, Y.-S. Huang, Y.-H. Wen, Y.-L. Feng, *Acta Cryst.* E62 (2006) 1071.
- [47] W. -H. Chan, T. C. Mak, W.-H. Yip, C. H. Kennard, G. Smith, E. J. O'Reilly, *Aust. J. Chem.* 40 (1987) 1161.
- [48] D. X. West, I. S. Billeh, J. P. Jasinski, R. J. Butcher. *Transition Met. Chem.* 23 (1998) 209.
- [49] R.E.F. Costa, A. Perez-Rebolledo, T. Matensio, H.D.R. Calado, J. D. Adisson, M. E. Cortés. *J. Coord. Chem.* 58 (2005) 1307.
- [50] M. Gielen. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, (2003) 870.
- [51] H.D. Yin, C.H. Wang, Y. Wang, C.L. Ma, J.X. Shao, J.H. Zhang. *Acta Chim. Sinica.* 60 (2002) 143.
- [52] M. Gielen, E. Joosen, T. Mancilla, K. Jurkschat, R. Willem, C. Roobol, J. Bernheim, G. Atassi, F. Huber, E. Hoffmann, H. Preut, B. Mahieu. *Main Group Met. Chem.* 18, (1995) 27.
- [53] M. Nath, R. Yadav. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 1355.
- [54] J. Li, G. Zhao, C. Xiong, M. Yongqiang. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 31 (2001) 85.
- [55] G. K. Sandhu, R. Hundal, E.R.T. Tiekink. *J. Organomet. Chem.* 412 (1991) 31.
- [56] N. Sharma, P. Prem, V. Sharama, S.S. Bhatt, S.C. Chaudhry. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 27 (1997) 1381.
- [57] G. K. Sandhu, R. Gupta, S.S. Sandhu, R.V. Parish. *Polyhedron.* 4 (1985) 81.

- [58] C.S.-C. Wang, M. Shreeve. *J. Organomet. Chem.* 46 (1972) 271.
- [59] B.S. Saraswati, J. Mason. *Polyhedron.* 5 (1986) 1449.
- [60] J. Holeček, M. Nádvorník, K. Handlíř, A. Lyčka. *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 299.
- [61] P. J. Smith. *Ann R. NMR. S.* 8 (1978) 299.
- [62] B. Wrackmeyer. *Ann R. NMR. S.* 16 (1985) 84.
- [63] E. R T Tiekink. *Appl. Organomet. Chem.* 5 (1991) 1.
- [64] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Baska, *Coord. Chem. Rev.* 235 (2002) 1.
- [65] S. Shahzadi, S. Ali. *J. Iran. Chem. Soc.* 5 (2008) 16.
- [66] S. M. Abbas, S. Ali, S. T. Hussain, S. Shahzadi. *J. Coord. Chem.* 66 (2013) 2217.
- [67] A. Szorcsik, L. Nagy, L. Pellerito, E. Nagy, F.T. Edelmann, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002) 523.
- [68] A.G. Davies, M. Gielen, K. Pannell, E. Tiekink, *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, USA, (2008) 413.
- [69] C. Pellerito, L. Nagy, L. Pellerito, A. Szorcsik, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1733.
- [70] F. T. Vieira, G. M. de Lima, Jose´ R. Maia, Ni. L. Speziali, J. D. Ardisson, L. Rodrigues, A. Correa Junior, O. B. Romero, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 883.
- [71] C. S. Rocha, B. P. de Morais, B. L. Rodrigues, C. L. Donnici, G. M. de Lima, J. D. Ardisson, J. A. Takahashi, R. S. Bitzer, *Polyhedron.* 117 (2016) 35.
- [72] M. Sirajuddin, S. Ali, V. McKee, A. Wadood, M. Ghufraan, *J. Mol. Struct.* 1181 (2019) 93
- [73] M. Tariq, S. Ali, N. A. Shah, N. Muhammad, M. N. Tahir, N. Khalid, *Inorg. Chim. Acta.* 405 (2013) 444.
- [74] J. Devi, S. Pachwania, *Inorg. Chem. Commun.* 91 (2018) 55.
- [75] F. Javed, M. Sirajuddin, S. Alia, N. Khalid, M. N. Tahir, N. A. Shah, Z. Rasheed, M. R. Khan *J. Coord. Chem.* 65 (2012) 572.
- [76] M. K. Amir, S. Khan, Z. Rehman, A. Shah, *Inorg. Chim. Acta.* 423 (2014) 14.
- [77] H. Wang, L. Hu, W. Du, X. Tian, Q. Z. Zhang, Z. Hu, L. Luo, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 3 (2017) 836.

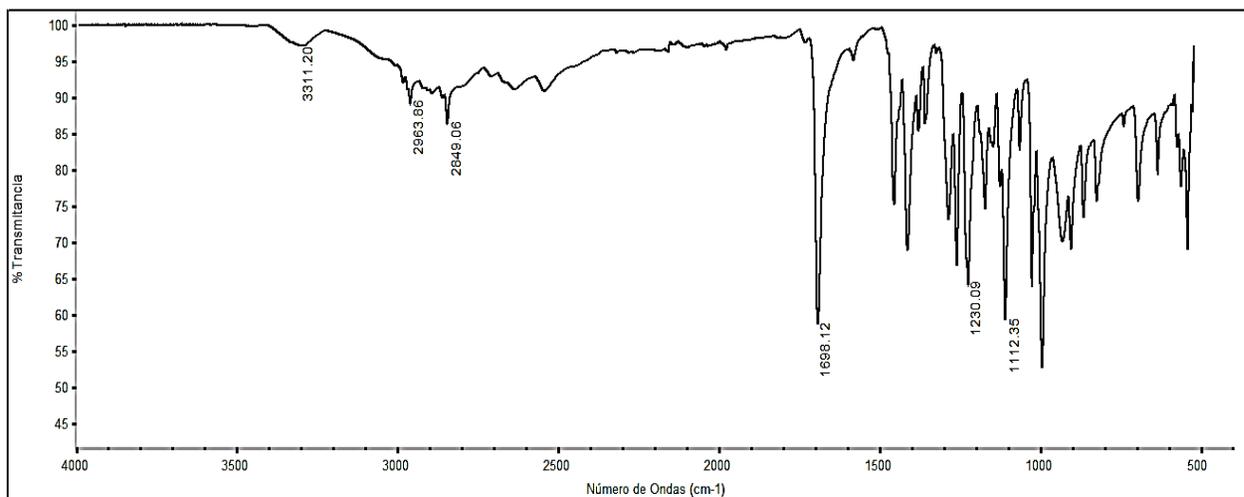
- [78] X. Xiao, J. Liang, J. Xie, X. Liu, D. Zhu, Y. Dong, J. Mol. Struct. 1146 (2017) 233.
- [79] F. Barbieri, M. Viale, F. Sparatore, A. Favre, M. Cagnoli, C. Bruzzo, F. Novelli, A. Alama, Anticancer Res. 20 (2000) 930.
- [80] R. H. Chou, H. Huang, Biochem. Biophys. Res. Commun. 66 (2002) 298.
- [81] Y. V. Melnikova, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, T. V. Artamonova, N. P. Novoselov, Y. E. Zevatskii, L. V. Myznikov., Russ. J. Gen. Chem. 86 (2016) 312.
- [82] F.Aryanasab, M.R. Saidi, Scientia Iranica C (2012)19(3), 551-554).

ESPECTROS

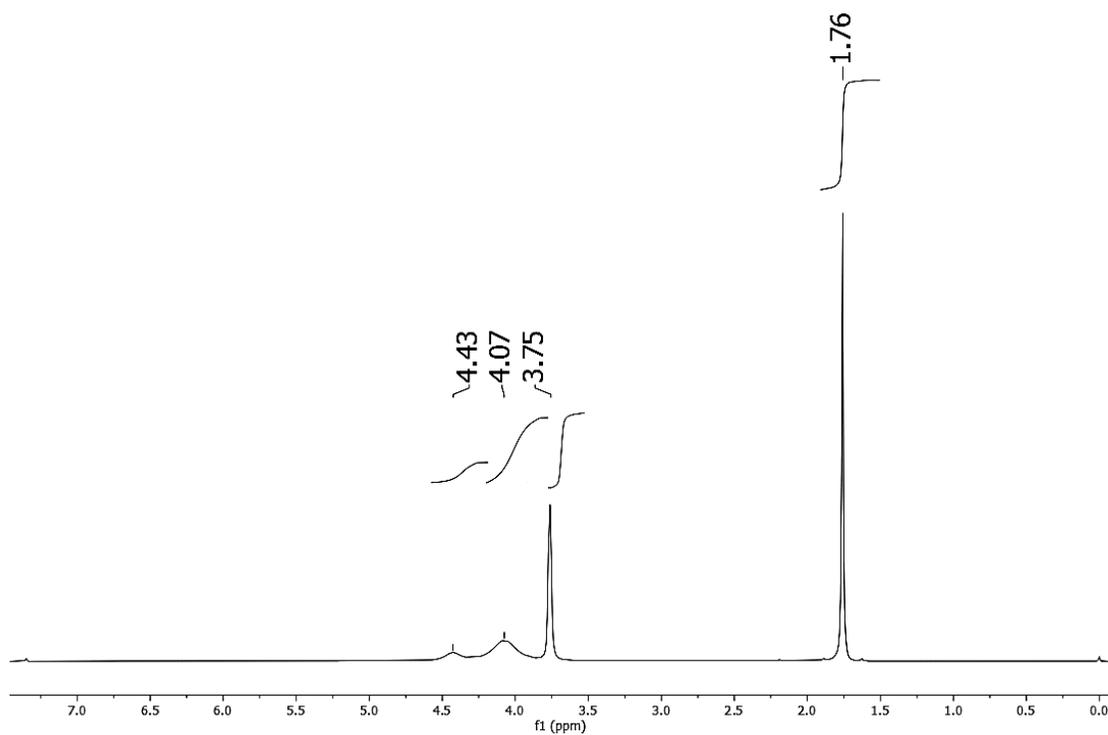
LIGANTE DE ÁCIDO CARBOXÍLICO



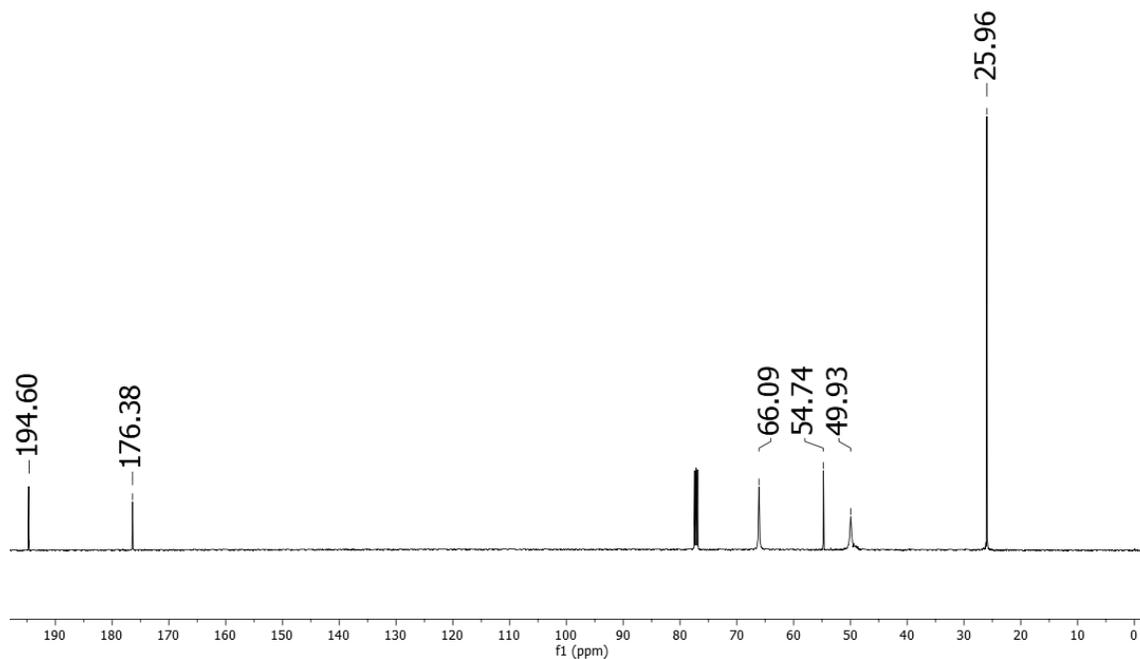
IR



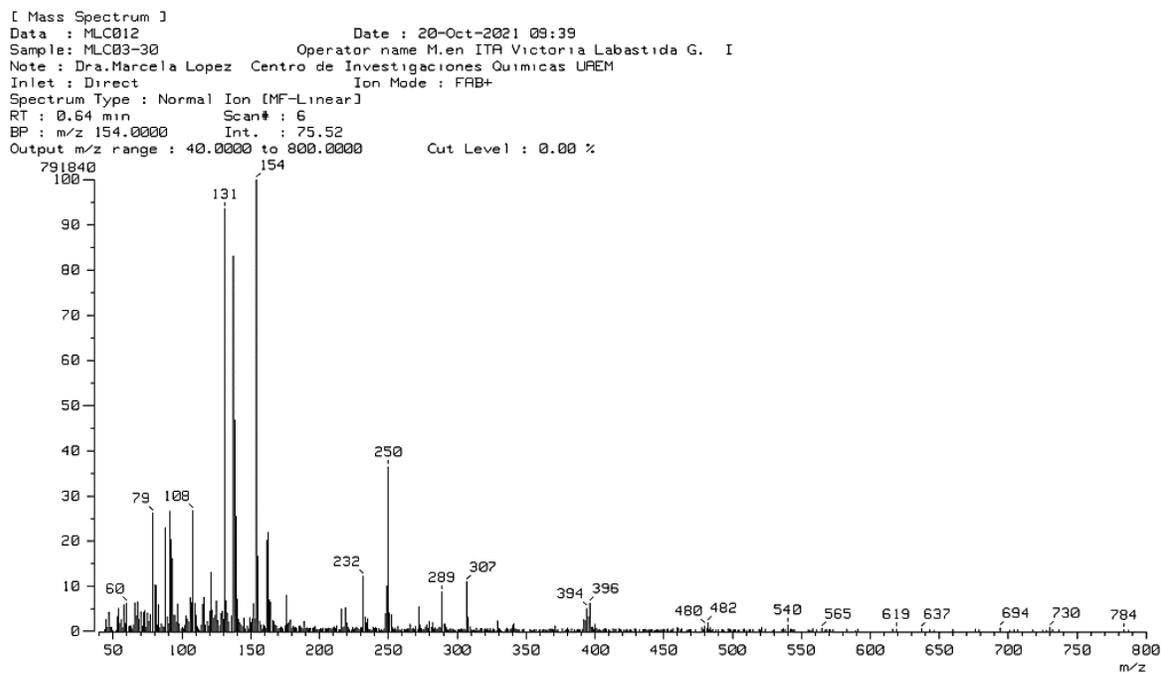
RMN ¹H



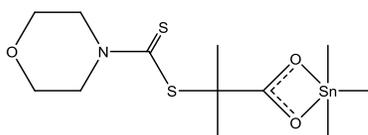
RMN ¹³C



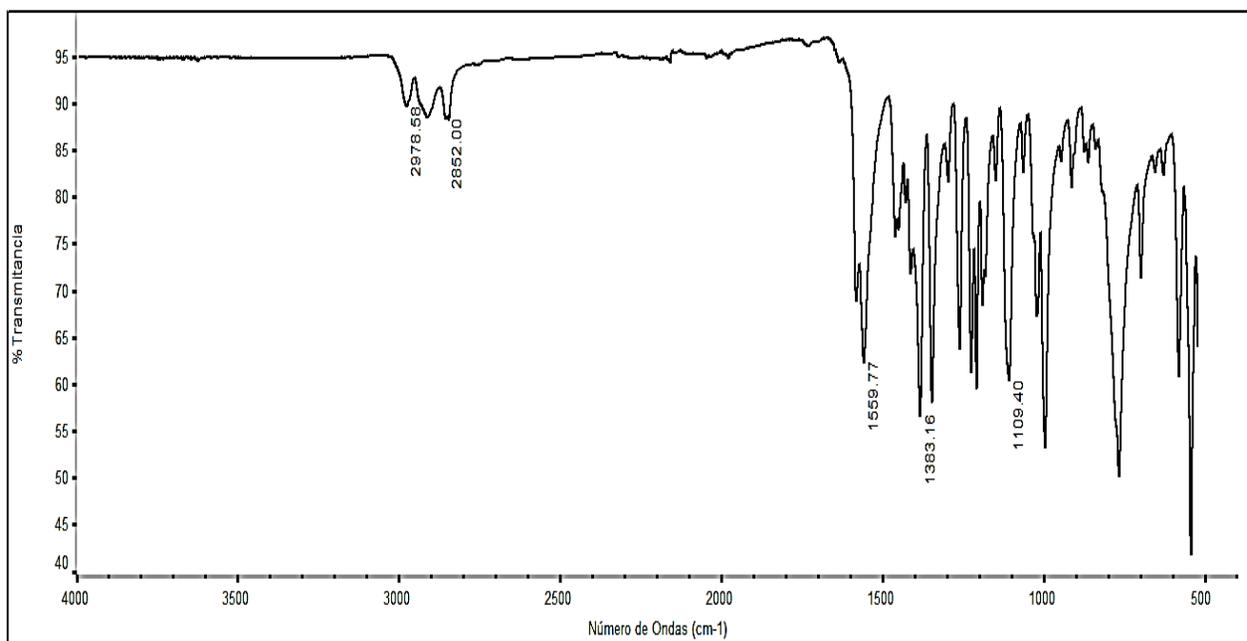
Espectrometría de Masas



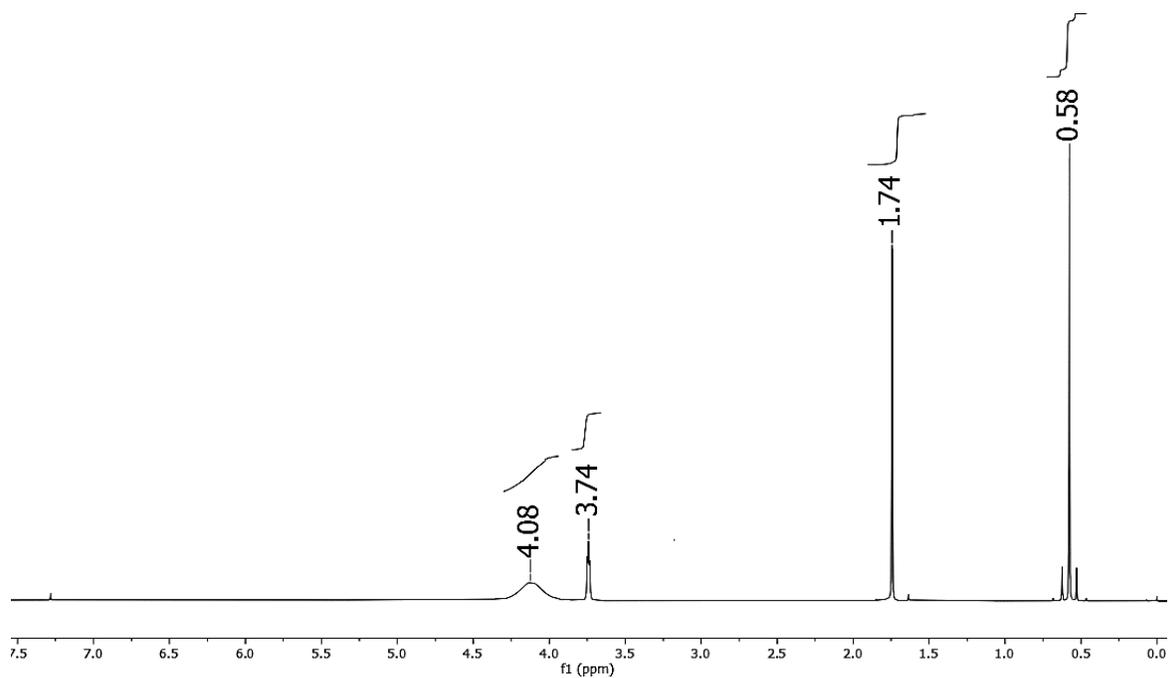
COMPLEJO 1A



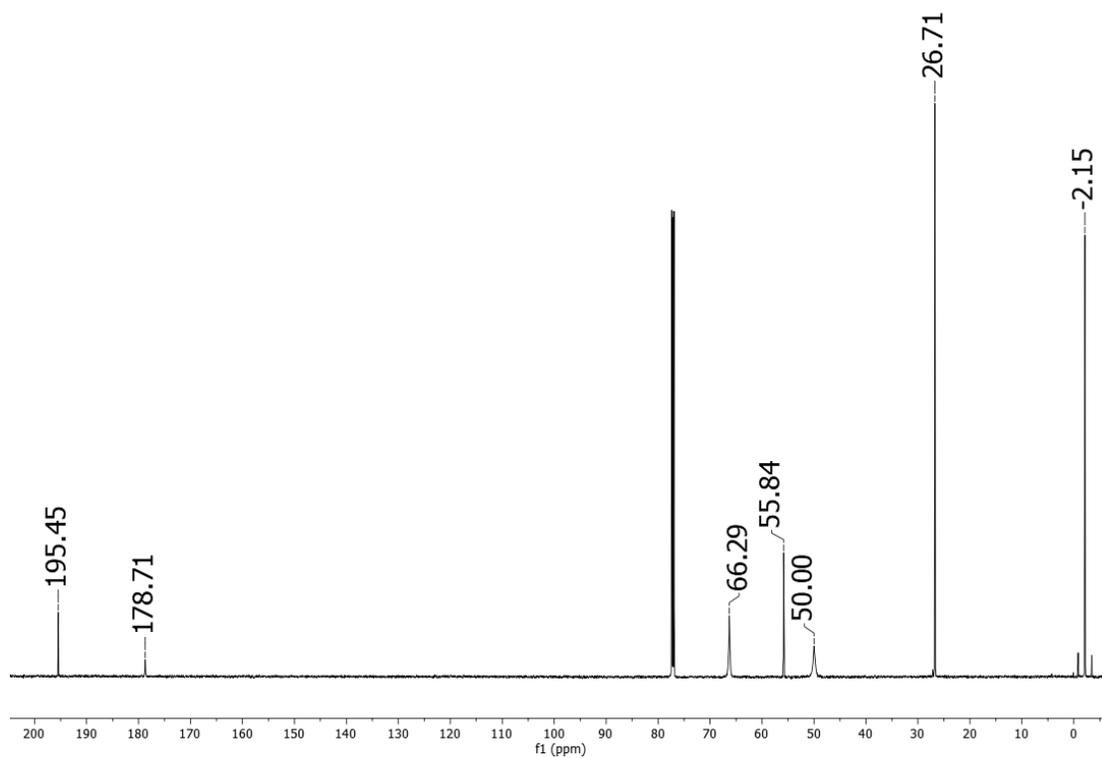
IR



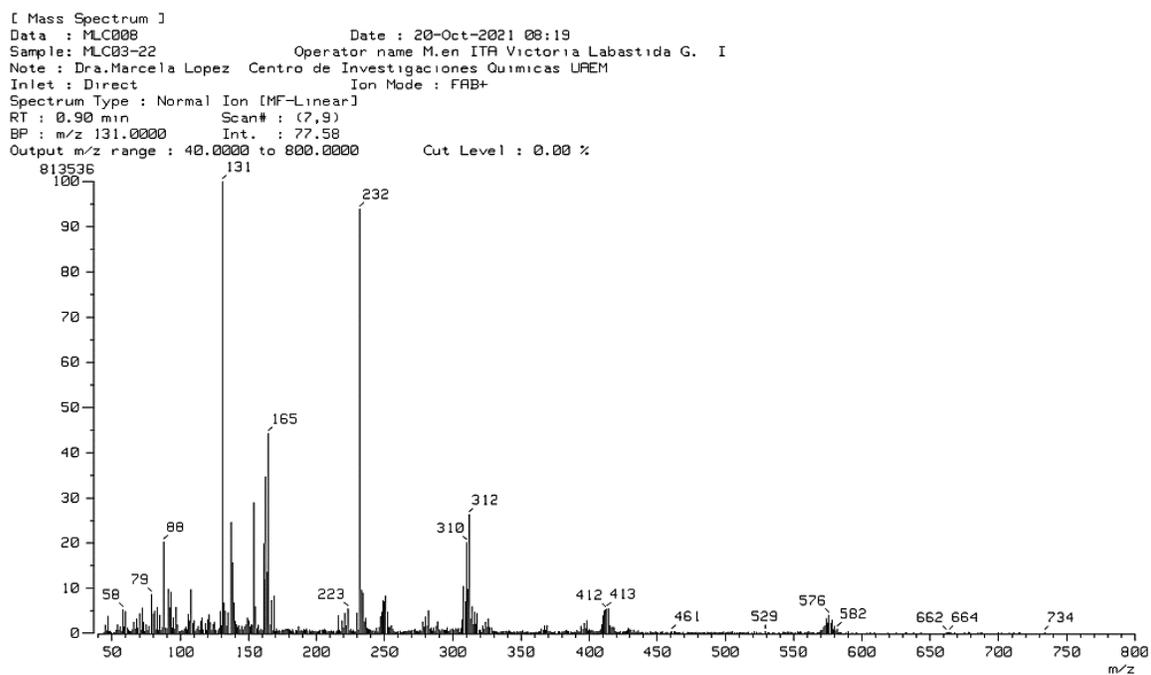
RMN ¹H



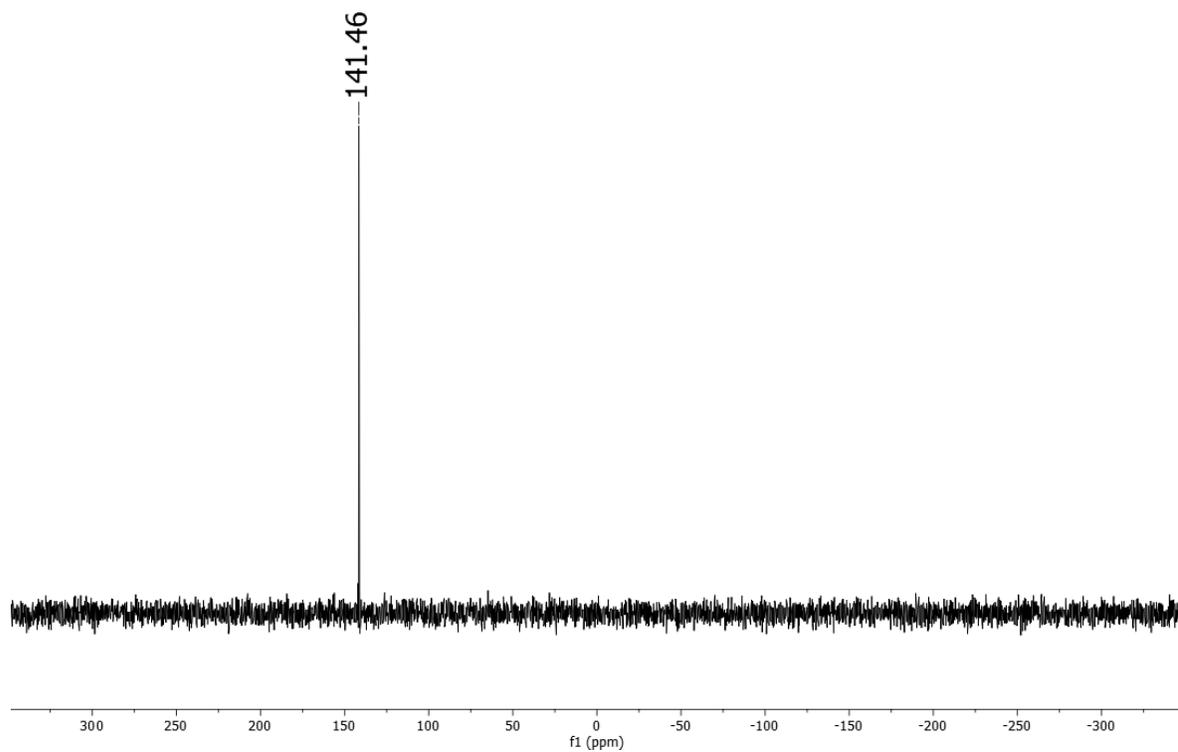
RMN ¹³C



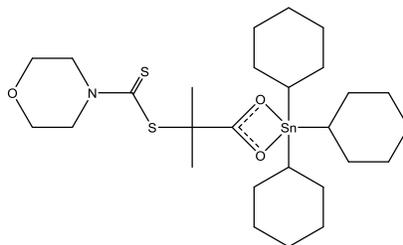
Espectrometría de Masas



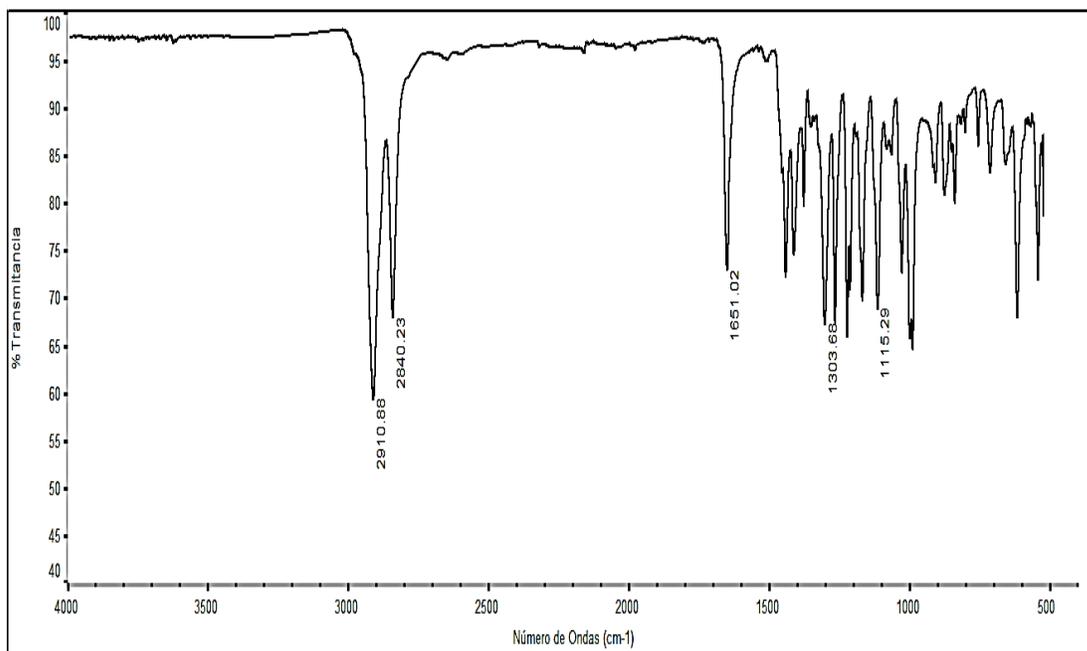
RMN ^{119}Sn



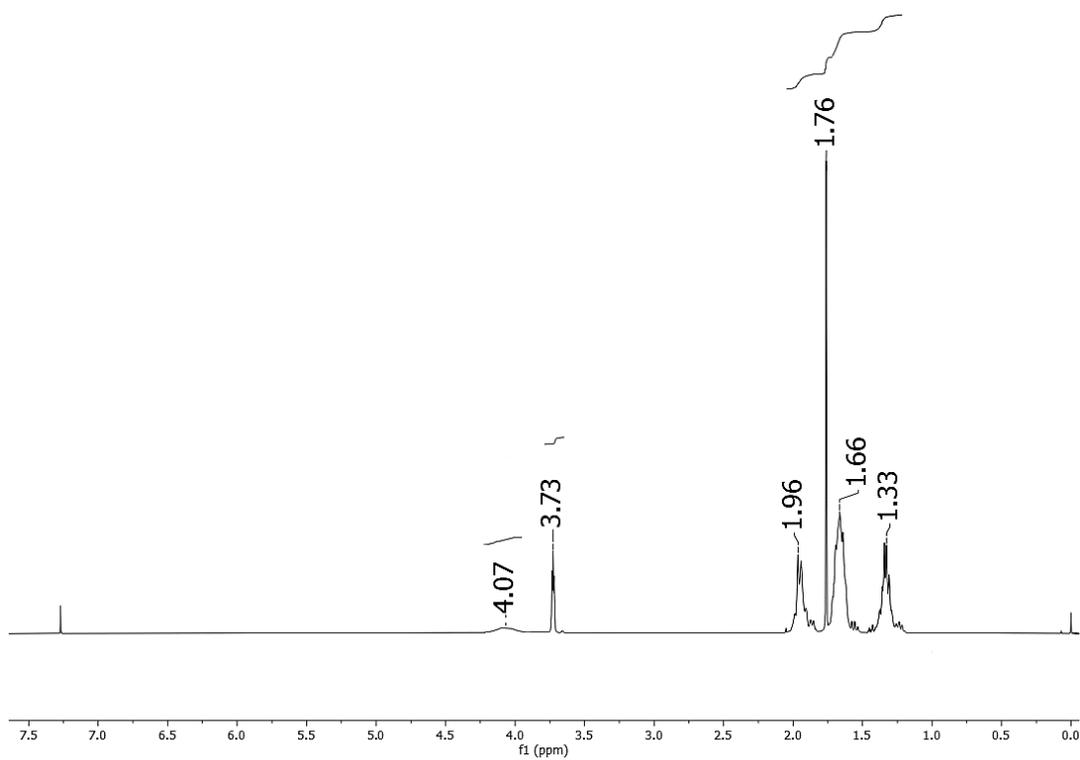
COMPLEJO 1B



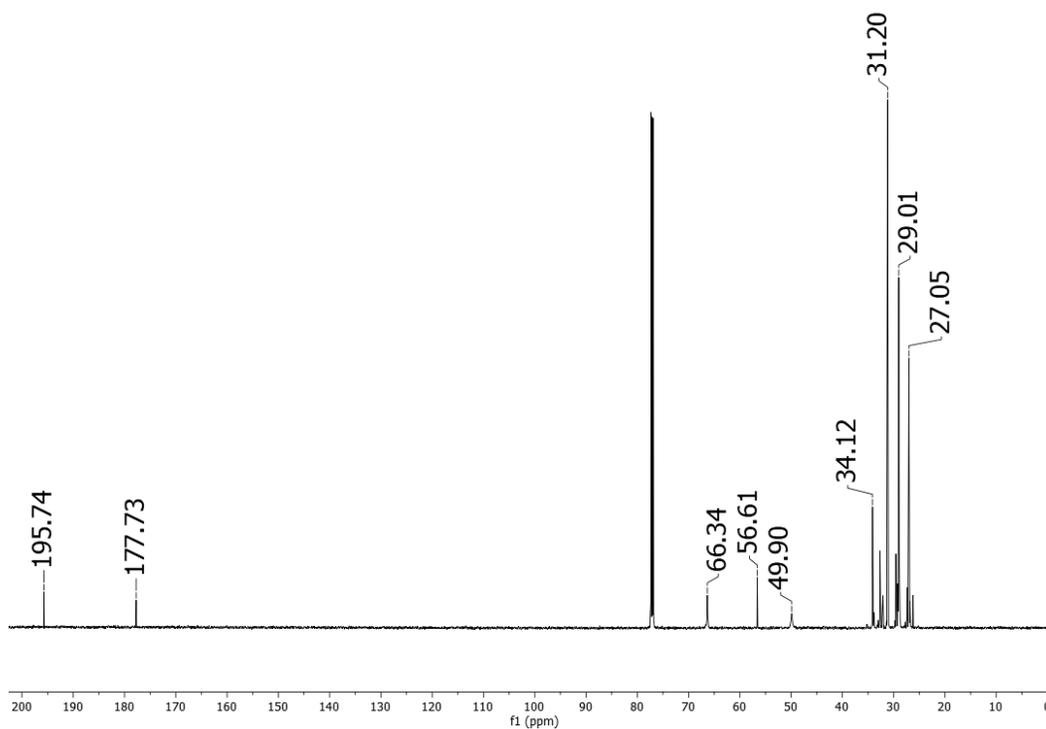
IR



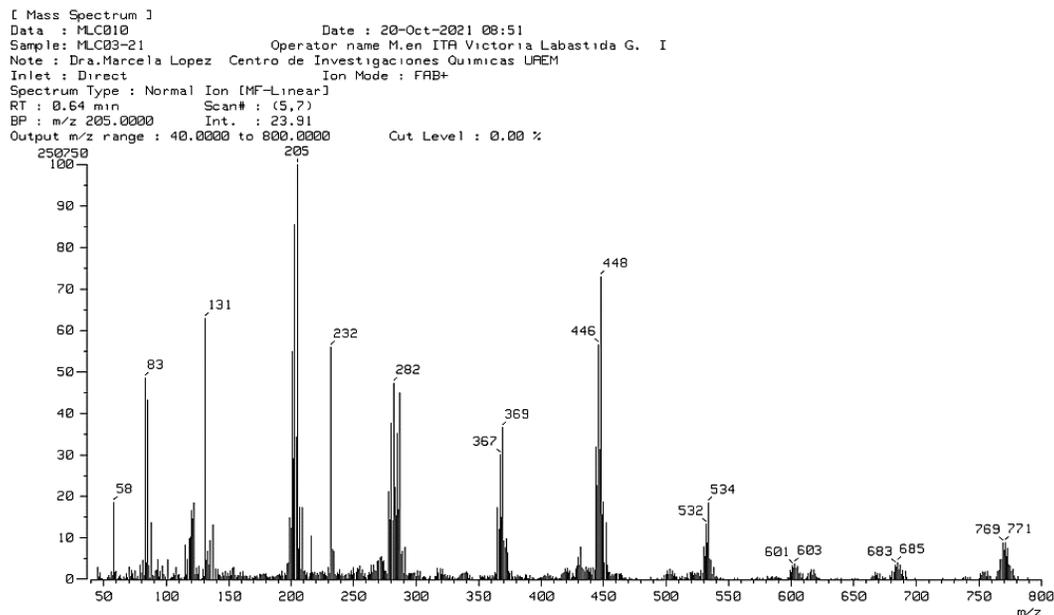
RMN ¹H



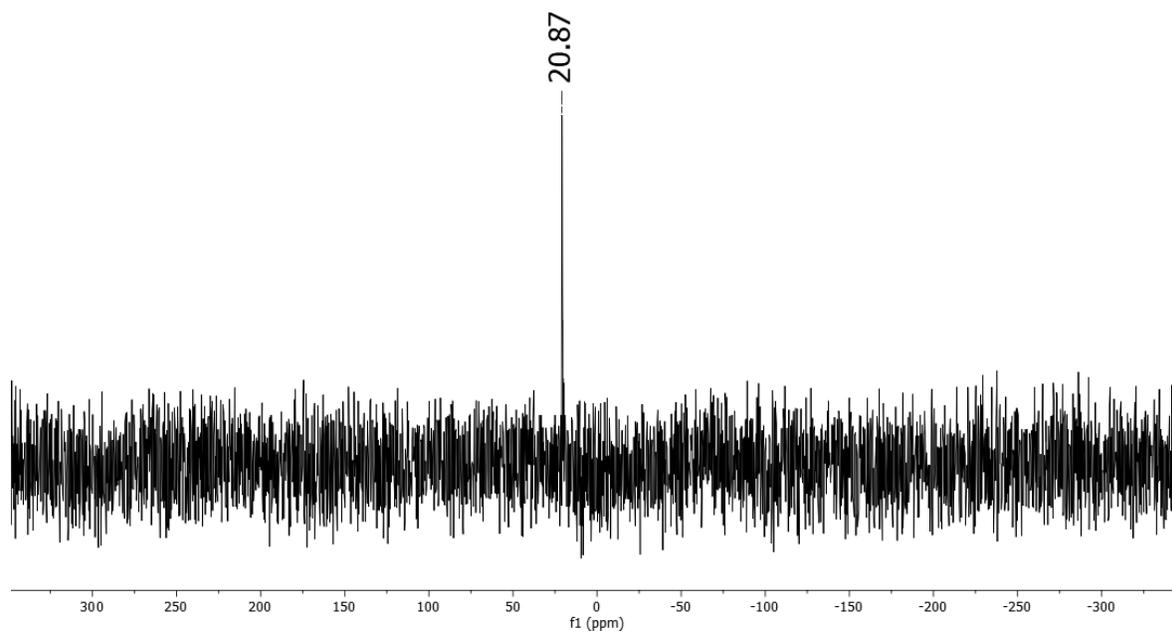
RMN ¹³C



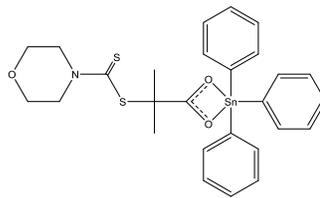
Espectrometría de Masas



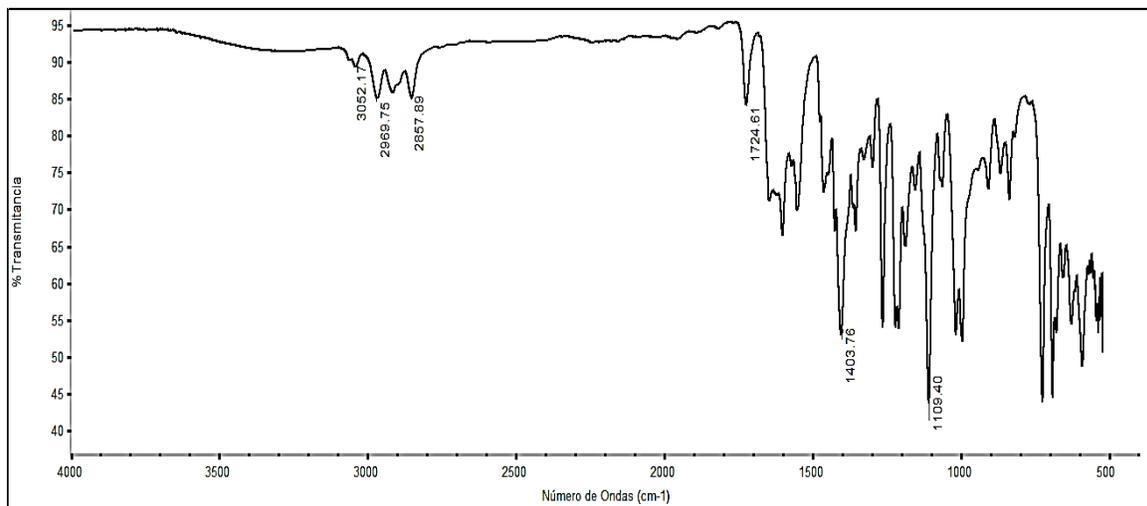
RMN ^{119}Sn



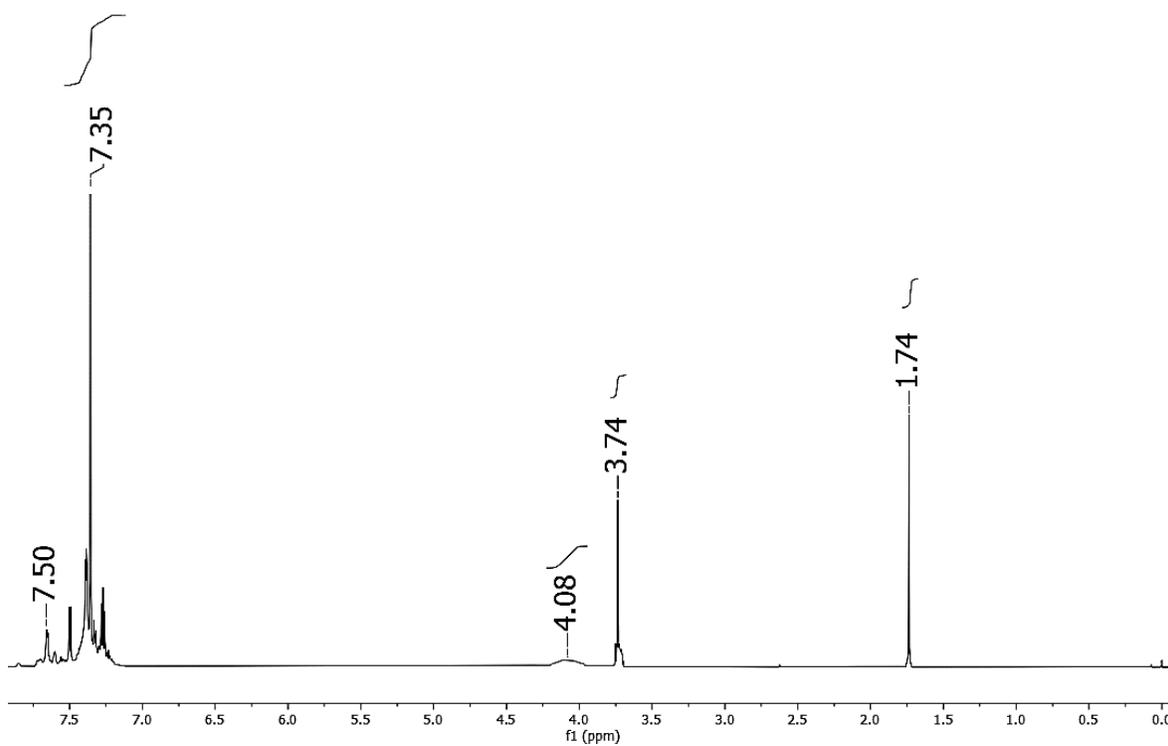
COMPLEJO 1C



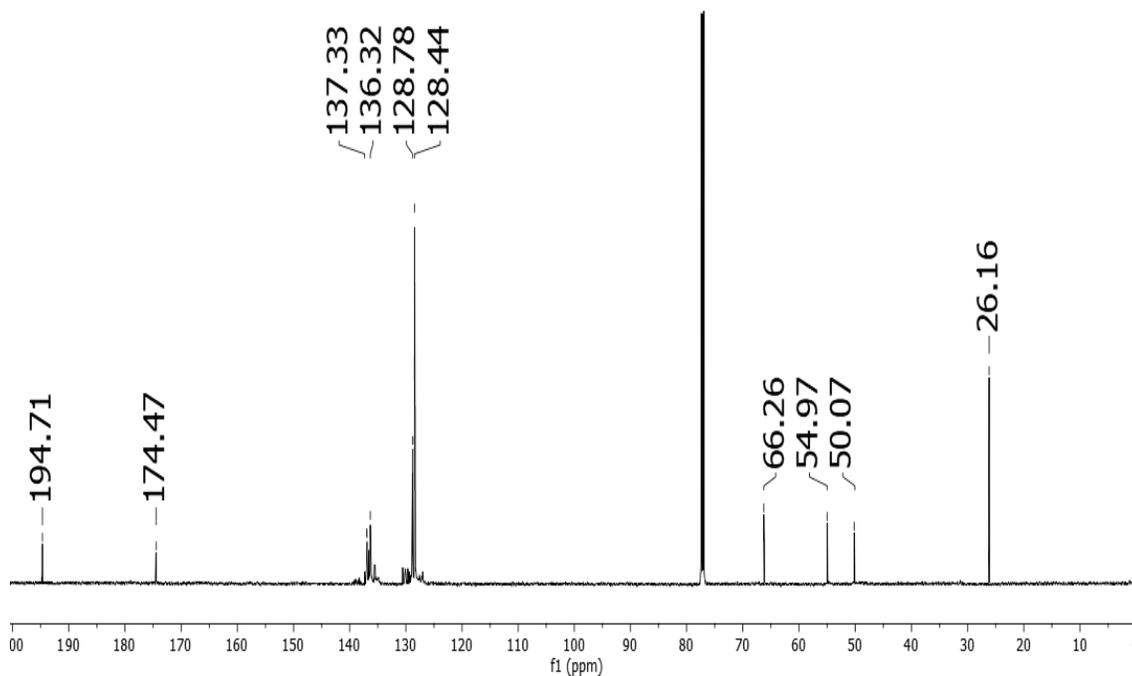
IR



RMN ¹H

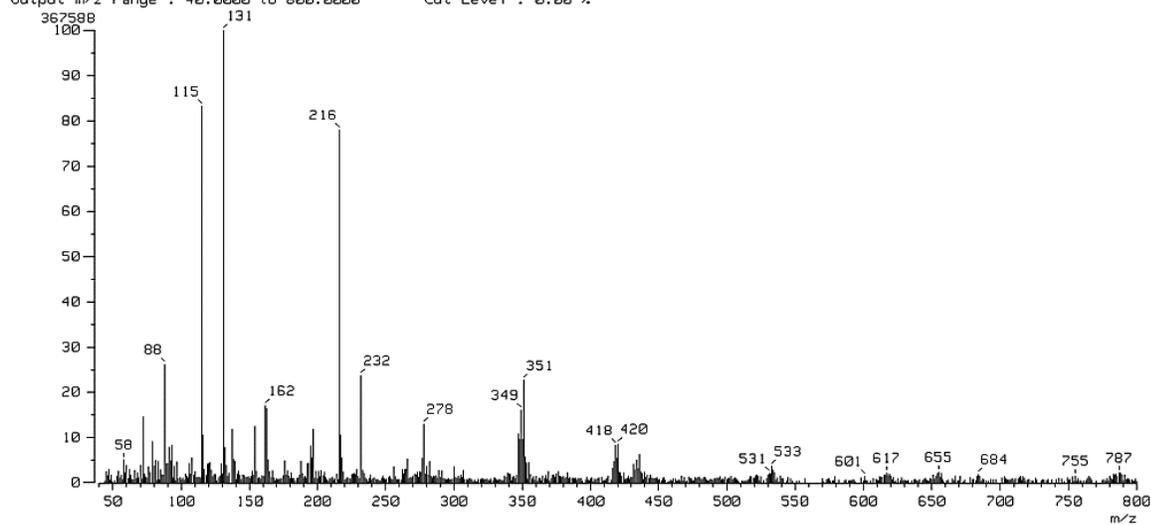


RMN ¹³C

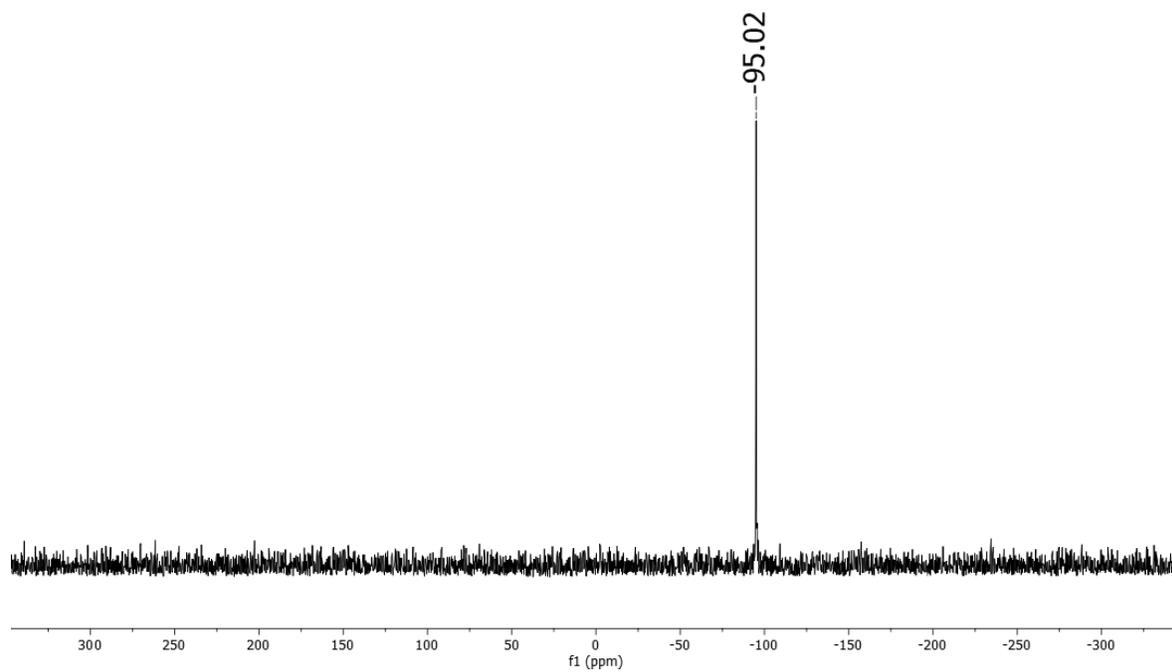


Espectrometría de Masas

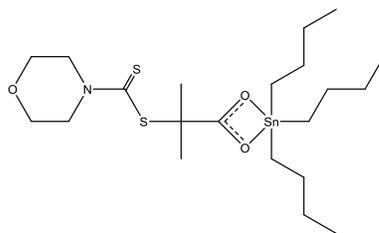
[Mass Spectrum]
Data : MLC011 Date : 20-Oct-2021 09:07
Sample: MLC03-241 Operator name M.en ITR Victoria Labastida G.
Note : Dra.Marcela Lopez Centro de Investigaciones Químicas UREM
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.64 min Scan# : (6,7)
BP : m/z 131.0000 Int. : 35.06
Output m/z range : 40.0000 to 800.0000 Cut Level : 0.00 %



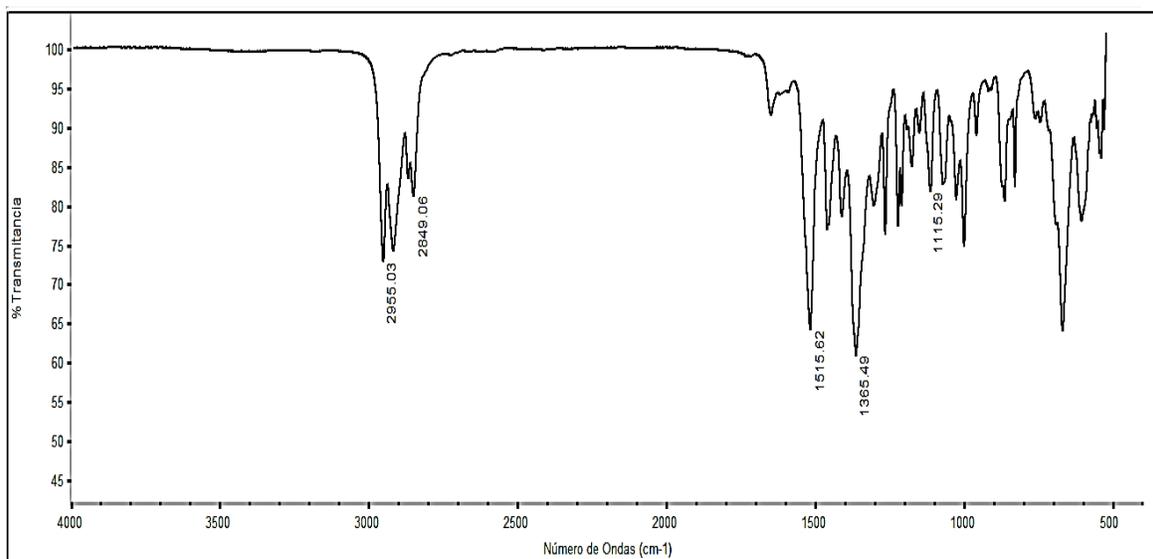
RMN ^{119}Sn



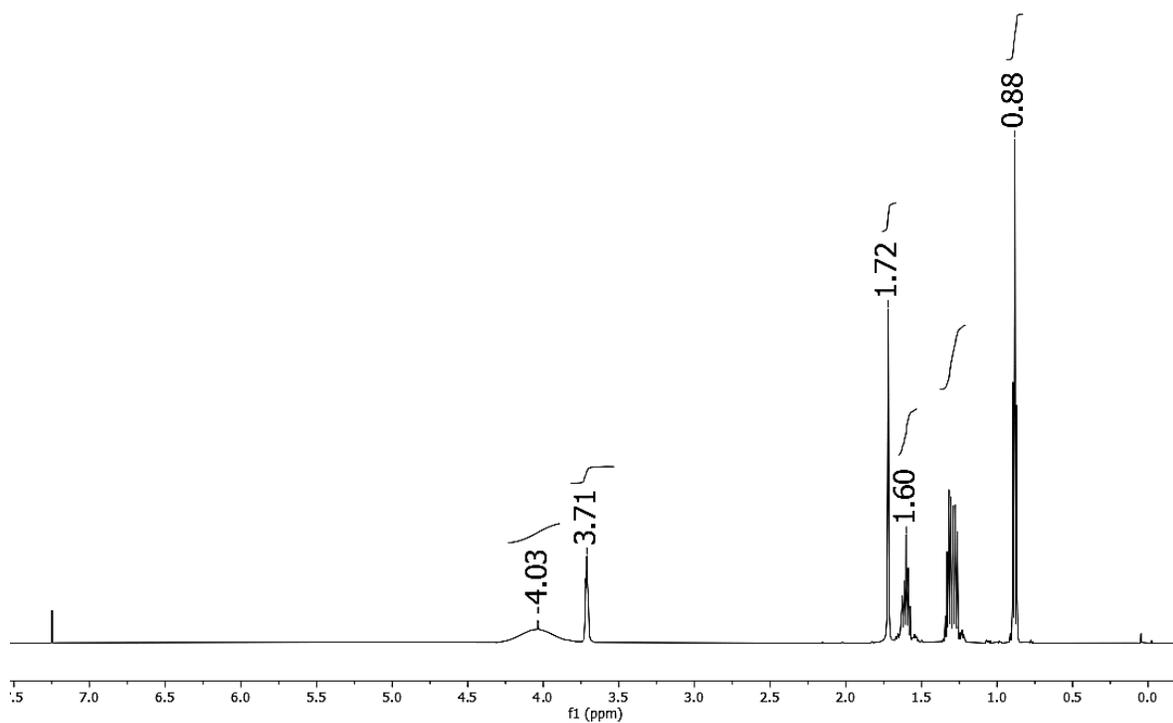
COMPLEJO 1C



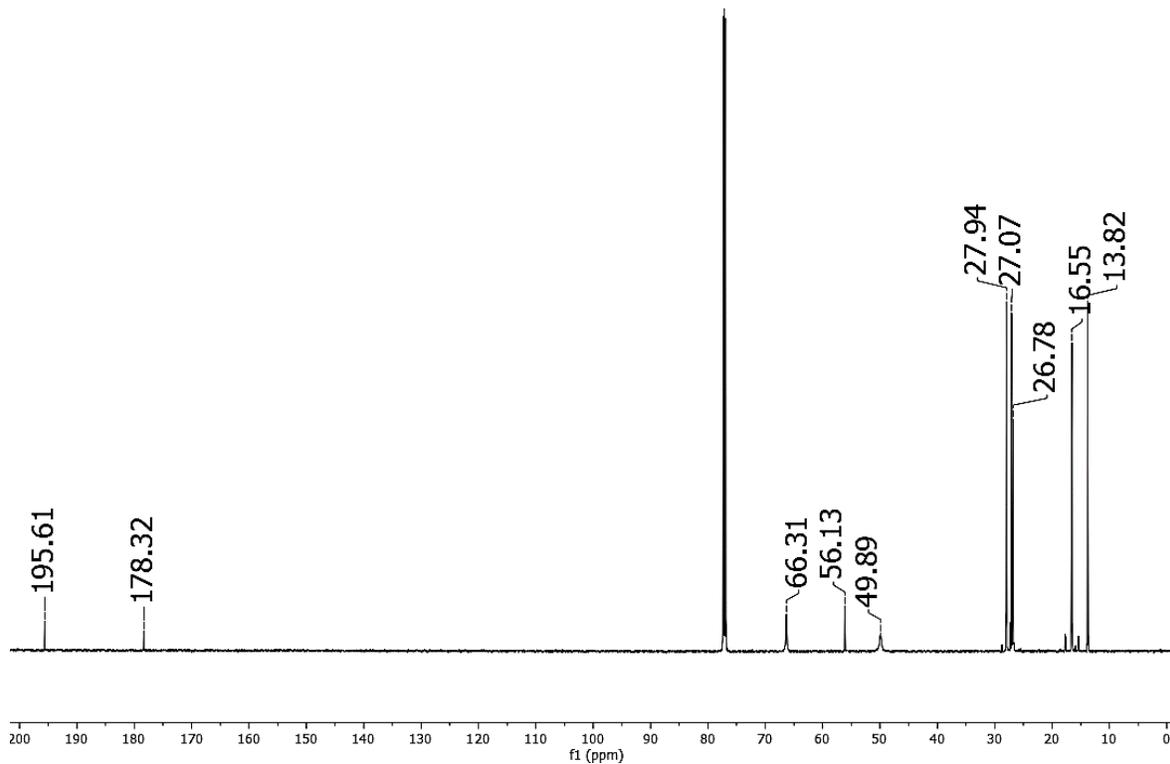
IR



RMN ¹H

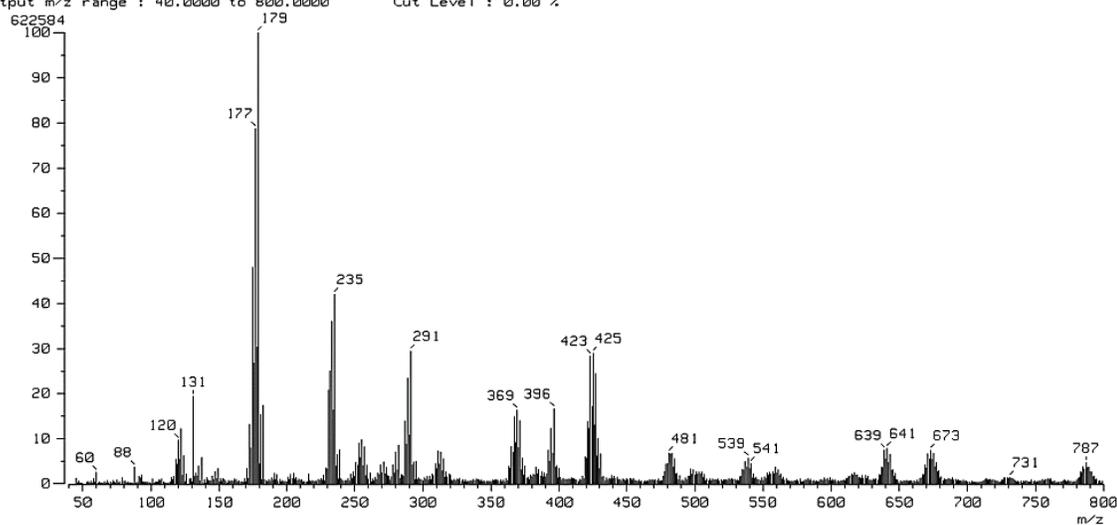


RMN ¹³C

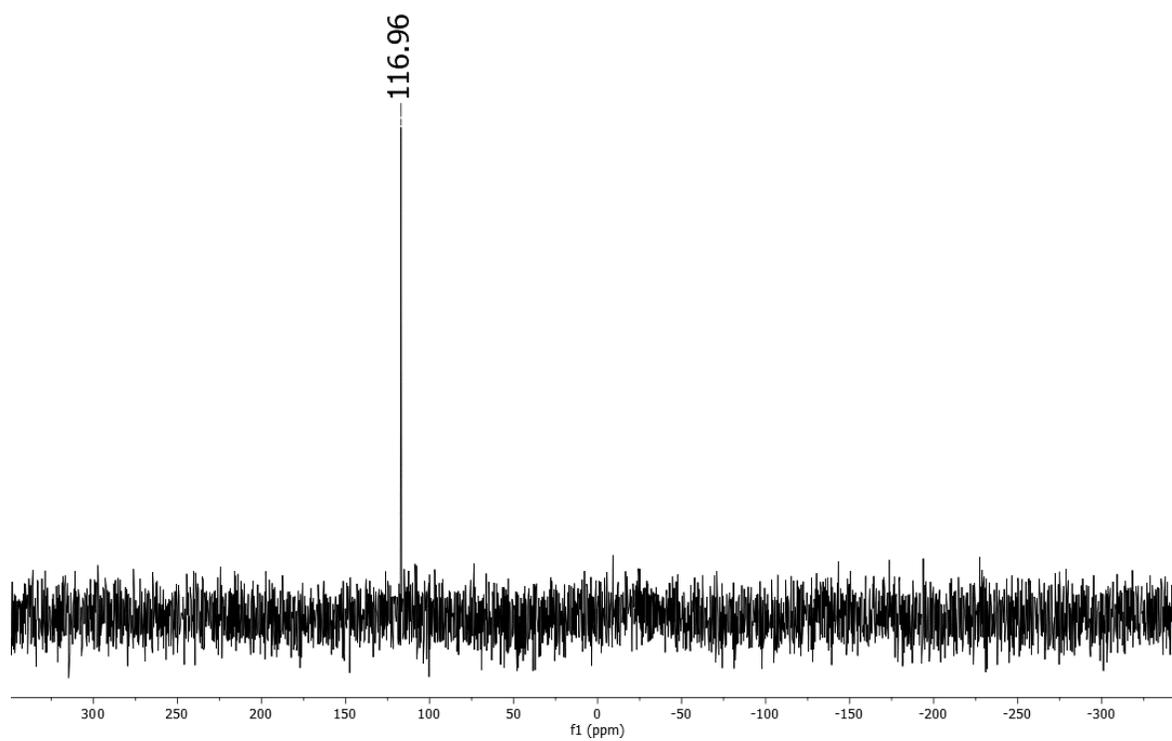


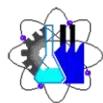
Espectrometría de Masas

[Mass Spectrum]
Date : 20-Oct-2021 08:24
Data : MLC009
Sample: MLC03-23 Operator name M.en ITH Victoria Labastida G. I
Note : Dra.Marcela Lopez Centro de Investigaciones Químicas UREM
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 5.37 min Scan# : (39,48)
BP : m/z 179.0000 Int. : 59.37
Output m/z range : 40.0000 to 800.0000 Cut Level : 0.00 %



RMN ^{119}Sn





Cuernavaca, Mor., a 23 de mayo de 2022

M. en C. SILVIA MARQUINA BAHENA
M. en C. CARMEN PÉREZ REDONDO
DRA. ELIA MARCELA LÓPEZ CARDOSO
DRA. PERLA PATRICIA ROMÁN BRAVO
DRA. DIANA GABRIELA VARGAS PINEDA
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

COMPLEJOS DE TRIORGANOESTAÑO (IV) CON UN LIGANTE CARBOXILATO DERIVADO DE LA REACCIÓN DE BARGELLINI

Que presenta la **C. BRYONE RUBI FLORES**

Del programa educativo de: **QUÍMICO INDUSTRIAL**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	M. en C. SILVIA MARQUINA BAHENA	
	M. en C. CARMEN PÉREZ REDONDO	
	DRA. ELIA MARCELA LÓPEZ CARDOSO	
	DR. PERLA PATRICIA ROMÁN BRAVO	
	DRA. DIANA GABRIELA VARGAS PINEDA	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/dco



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2022-05-23 14:24:06 | Firmante

Qc9oGS5QlO8Z07mVUJ8cKpGzuWCdCbamhzKj7mEJVfKJ7Ud32ogNkq4VyUrxMz1syM6iOsU7aIATTOUR+rLcJNC1TQm2Hh3ugjvbqrlaq/8dDU8Uq+/J2og0eQOOtmrH3BfrfTP
+ljs7urHLJsLnux7Fe/S4OsA+j5vc7MPZ25VTQxnE+b4a7MW2wELQ2UR2KXIYunfRzhPK6VoRGQatpwwnjFMR05qYzikiFRdhWWveA2KacAzyIAICURadq01UgxYUSAazzDum
MblakSp6LQy8UTvL2gCb5VQmhg1m/URWvFg205ILikW1wL84fKbHSyqraBoCmO/bcHPFnnwZQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



q0xpyPNi3

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/bD9BRrP2DikYIYYTKpVIZOexIvWwkoc>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

MARIA DEL CARMEN PEREZ REDONDO | Fecha:2022-05-23 16:02:47 | Firmante

uvINB00EuE56K8S3R4zx4LNC69dE63UyMMH4/uS0gLAG9qdUrlth/GIYGMbTRD14xdjQj1AYajgmyOqtul1BgkDOvbfID461UliRbJ1rEd2JAYdyue7FaCZ44kimohVLJDIFAvCB+DhUeuKXX4riHhIpi64CSzZmTYWx5lixCcKylxbOXmnCvfhTZ6iHiNcG2ttsrYv4y+JyR9acTnzqFYZKDjfo1JtBmME9gFv0qqYcy7nVWqtSsl1dWQ8GxiabhUnDACAfjaXBrAoTpXkNytN5lScBktRup7/6LU2TFzRMKLW8xOyymYGF3bXWsidmKNUOTMuCosQ7vk+wMI5Ww==

DIANA GABRIELA VARGAS PINEDA | Fecha:2022-05-23 16:29:44 | Firmante

KyH5+7XBZ0kn/p2nXZA03DrDKk9M7jWxenSSE3VAq2iqosJakm9Fpr2go8kxBKEXkdmgtmr2dapUstKMrauxLfXx+mZ8ecQsR1rHMLuPf2HghfJwB4HVcrKNdK7+UoNg9sqZfo8lP+1Ul/z7lrfHo4gtSstr1EeSKvlbAmwFVQvHcbQNPC1lthBktgKKH3G9OChEvyDo10F18rMp5/99KXLBgLDYpznTmptlIgt1bnjR7ZQDVqR1aV2SlefRQUrCtCw+uOhjuUITVAtsYL0CR67EXOZraWU1mjAGMenf+Tua3aU2fEeBHFZkQ4wRpuqw5nM968Nzom2vq5Z9nSGw==

ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2022-05-23 17:09:20 | Firmante

glSVpcqA+eOZ3UVHu75g0efDhKqZLy9IEvEvaWzOm1Jw9lt1f9ksjnNvtp5YpHfo0UkgR7EXrUtbgiR+WCMf89I+RO/r+mXlexPuzfVHWIT6faPEU20bxN47V7yww+xtJjRvBwI2KhX+2MFG9JAKa2u/YVnh8PDyYsgAoHgiXJNKWr52EF4EHYAM/3KEatN8goo6mAYaOEUqQ+ayhwcQU2hsnYCU6sfnGX2ANyJP8F+ffPfZc73+TX2+7KGAmftgxN0dzocmiYGhwgpP7GvPaO/3lDdW+VkyLLjzoqj26zpbikBLWGIzWuVoSvirU/+c0lZDZGERMOghRxFzZfQ==

PERLA PATRICIA ROMAN BRAVO | Fecha:2022-05-23 19:44:13 | Firmante

WyZGRoRiF5r4KNQBCC6lSchTFMBdydF/dX4Z0cwfBZUw4n2RZO4upvtahj/3TenMSUrTZabY3XiThb7PHnLQl/9y4M/SNcmP+1U0iHbGE3/C0WqrG3mWQ2iHfBA7r2/V6CbfOAFfgctn8fW1ASZnVe3Cpv9RhgqAhU15u5pgYLFuCuVioFS2CQhu6D33b8lcQrDXfMgyjMhmsMR5kiKsiGTzwFqww+8ugs1MoY/NUapzTXi4W8aOi22T7vFaxFJw/kyVomxEsNKr+SL+txv4oPfvG+tlu5TFUQWwRmRmdqWAHrRy85MqVKu/lS3IBJeedTFdclm1vka2YW2GgQXnCA==

SILVIA MARQUINA BAHENA | Fecha:2022-05-24 07:53:31 | Firmante

X9QfEdK1qo5p74lx6MozwVpioipV8gosWD31InoxCF8ba34XvSbqULt+dOuxpEaMIT4rrcxSxioYYaIk3mAWzroCzpZqnmnVDwWB5X/WIJ7zTzwZ3mlYhnEgtlWKCy7z6b+VoJPAPgsk718bR6V99l99mYbpHZVvHwzpw7vLMOMYKgVxPjoBLLglRrA7sANekMVQew0DcW40Vyan3dtlP0IOGDVYRmTKrTPDrmapYzFsUtHnd2oOvqV4SVNtCV1rMwTeeTdV0oNtUyyxiEmbuZIJOMx5ZRv8nzl41nDqutxNkHQ3T5Bt47dqN9ck5ClzyWnWrijWBJTiFvg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



ZP0Jsi4Hr

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/kuWo8c1z6VIZI1q0Ck3KAJtD1p90gWR>

